

Rec PCT/PTO 19 DEC 2005/50

**FLUORINE-CONTAINING CALIXARENE COMPOUND AND APPLICATION THEREOF**

**Patent number:** JP2004161696  
**Publication date:** 2004-06-10  
**Inventor:** FURUKAWA YOSHIO; YASUDA NAOKI; IDEKURA TAKATERU  
**Applicant:** AJINOMOTO KK  
**Classification:**  
- international: C07C43/23; C07F9/659  
- european:  
**Application number:** JP20020330692 20021114  
**Priority number(s):** JP20020330692 20021114

Report a data error here

**Abstract of JP2004161696**

<P>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dispersant and solubilizer containing a specific fluorine-containing calixarene compound capable of dispersing or solubilizing a carbonaceous material (such as a fullerene and a carbon nanotube) in a fluorine-based matrix (such as a fluorocarbon chain-containing solvent and lubricant) more compared to the conventional one. <P>SOLUTION: The fluorine-containing calixarene compound has phenolic hydroxides constituting the calixarene of which (A) at least one is not substituted, and (B) at least one is substituted with a group containing a group comprising one or more fluoroalkylenoxy groups, and/or a fluorocarbon group, and having  $\geq 10$  total number of carbons. <P>COPYRIGHT: (C)2004,JPO

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-161696

(P2004-161696A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C07C 43/23

C07F 9/659

F I

C07C 43/23

C07F 9/659

E

テーマコード (参考)

4H006

4H050

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2002-330692 (P2002-330692)  
 (22) 出願日 平成14年11月14日 (2002.11.14)

(71) 出願人 000000066  
 味の素株式会社  
 東京都中央区京橋1丁目15番1号  
 (74) 代理人 100080791  
 弁理士 高島 一  
 (72) 発明者 古川 美穂  
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-2 味の  
 素ファインテクノ株式会社内  
 (72) 発明者 安田 直樹  
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-2 味の  
 素ファインテクノ株式会社内  
 (72) 発明者 出蔵 隆輝  
 神奈川県鎌倉市笹目町1番3号  
 Fターム(参考) 4H006 AA01 AB90 GN05 GP03  
 4H050 AA01 AA03 AB90 AC40

(54) 【発明の名称】 フッ素含有カリックスアレーン化合物およびその用途

(57) 【要約】

【課題】フッ素系マトリクス（フッ化炭素鎖含有溶媒および潤滑剤など）に、炭素系材料（フラーレンやカーボンナノチューブなど）などを従来と比較してより分散または可溶化することのできる特定のフッ素含有カリックスアレーン化合物を含有してなる分散剤および可溶化剤を提供すること。

【解決手段】カリックスアレーンを構成するフェノール性水酸基中、

(A) 少なくとも1つは置換されておらず、

(B) 少なくとも1つは1もしくは2以上のフルオロアルキレンオキシ基からなる基および／またはフッ化炭化水素基を含み、かつ総炭素数が10以上である基で置換されているフッ素含有カリックスアレーン化合物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カリックスアレーンを構成するフェノール性水酸基中、

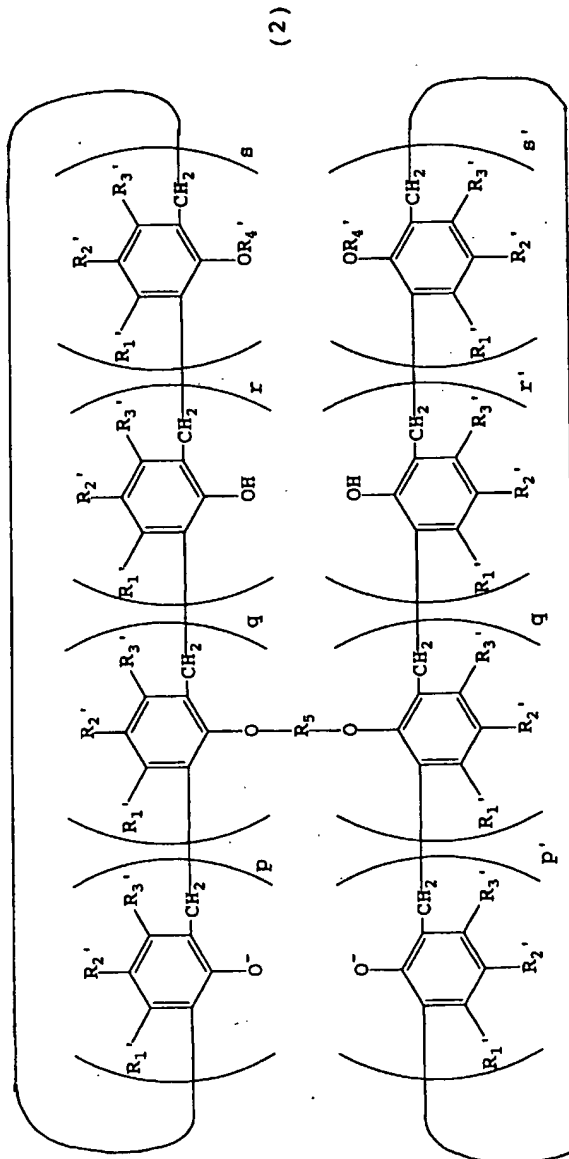
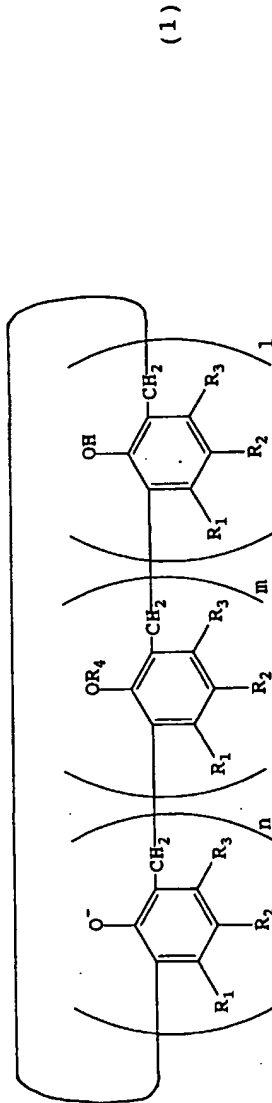
(A) 少なくとも 1 つは置換されておらず、

(B) 少なくとも 1 つは 1 もしくは 2 以上のフルオロアルキレンオキシ基からなる基および／またはフッ化炭化水素基を含み、かつ総炭素数が 10 以上である基で置換されているフッ素含有カリックスアレーン化合物。

## 【請求項 2】

下記式 (1) または (2) :

【化 1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、置換基を有してもよい鎖状炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、カルボキシル基、スルホン酸基または置換基を有してもよいアミノ基を表し、

$n$  個、 $m$  個および  $l$  個の  $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、それぞれ、同一でも異なってもよく、

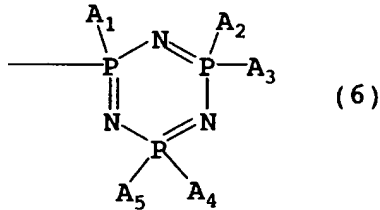
$p$  個、 $q$  個、 $r$  個および  $s$  個の  $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  は、それぞれ、同一でも異なってもよく、

$p'$  個、 $r'$  個および  $s'$  個の  $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  は、それぞれ、同一でも異なってもよい；

$R_4$  および  $R_4'$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ、式 (3) :  $-(CH_2)_{x_1} R f_{11}$ 、式 (4) :  $-CO(CH_2)_{x_2} R f_{12}$ 、式 (5) :  $-R_6 O(CH_2)_{x_3} R f_{13}$  または式 (6) :

【化 2】

10



(式中、 $x_1$ 、 $x_2$  および  $x_3$  は、それぞれ  $0 \sim 10$  の整数を示し、

$R_6$  は置換基を有してもよい炭素数  $1 \sim 20$  のアルキレン基を示し、

20

$A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  および  $A_5$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ水酸基、炭素数  $1 \sim 20$  のアルコキシ基、塩素原子、トリフルオロメチル置換フェノキシ基または式 (11) :  $-O(CH_2)_z R f_{14}$  (式中、 $z$  は  $1 \sim 10$  の整数を示し、 $R f_{14}$  は、式 (16) :  $-(R f_{31})_{w_1} D_1$  または式 (17) :  $-(R f_{32} O)_{w_2-1} R f_{33} D_2$  (式中、 $R f_{31}$  は、炭素数  $1 \sim 20$  のフルオロアルキレン基を示し、 $R f_{32}$  および  $R f_{33}$  は、それぞれ炭素数  $1 \sim 4$  のフルオロアルキレン基を示し、 $D_1$  および  $D_2$  はそれぞれ、水素原子またはフッ素原子を示し、 $w_1$  および  $w_2$  は、それぞれ  $2 \sim 200$  の整数を示し、 $w_1$  個の  $R f_{31}$  は、同一でも異なってもよく、 $w_2-1$  個の  $R f_{32} O$  は、同一でも異なってもよい) で表される基を示す) を示し (但し、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  および  $A_5$  のうち、少なくとも 1 つは式 (11) の基を示す)、

30

$R f_{11}$ 、 $R f_{12}$  および  $R f_{13}$  は、それぞれ、式 (16') :  $-(R f_{31}')_{w_1} D_1'$  または式 (17') :  $-(R f_{32}' O)_{w_2-1} R f_{33}' D_2'$  (式中、 $R f_{31}'$  は、それぞれ炭素数  $1 \sim 20$  のフルオロアルキレン基を示し、 $R f_{32}'$  および  $R f_{33}'$  は、それぞれ炭素数  $1 \sim 4$  のフルオロアルキレン基を示し、 $D_1'$  および  $D_2'$  はそれぞれ、水素原子またはフッ素原子を示し、 $w_1'$  および  $w_2'$  は、それぞれ  $2 \sim 200$  の整数を示し、 $w_1'$  個の  $R f_{31}'$  は、同一でも異なってもよく、 $w_2'-1$  個の  $R f_{32}' O$  は、同一でも異なってもよい) で表される基を示す) で表される基を示し、

$m$  個の  $R_4$  は、それぞれ、同一でも異なってもよく、

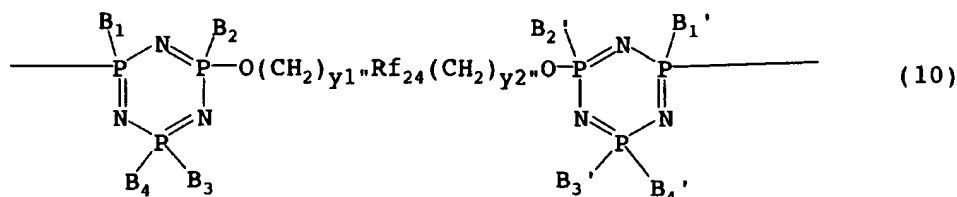
$s$  個の  $R_4'$  は、それぞれ、同一でも異なってもよく、

40

$s'$  個の  $R_4'$  は、それぞれ、同一でも異なってもよい；

$R_5$  は、式 (7) :  $-(CH_2)_{y_1} R f_{21} (CH_2)_{y_2}-$ 、式 (8) :  $-CO-R f_{22}-CO-$ 、式 (9) :  $-R_{71} O(CH_2)_{y_1} R f_{23} (CH_2)_{y_2} OR_{72}-$  または式 (10) :

## 【化 3】



(式中、 $y_1$ 、 $y_2$ 、 $y_1'$ 、 $y_2'$ 、 $y_1''$  および  $y_2''$  は、それぞれ、1～10の整数を表し、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ 、 $B_4$ 、 $B_1'$ 、 $B_2'$ 、 $B_3'$  および  $B_4'$  は、同一または異なって、それぞれ水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、塩素原子、トリフルオロメチル置換フェノキシ基または式(11')： $-(CH_2)_z \cdot Rf_{14}'$  (式中、 $z'$  は1～10の整数を示し、 $Rf_{14}'$  は、式(16')： $-(Rf_{31}')_{w1} \cdot D_1'$  または式(17')： $-(Rf_{32}'O)_{w2} \cdot -1 Rf_{33}' D_2'$  (式中、 $Rf_{31}'$  は、炭素数1～20のフルオロアルキレン基を示し、 $Rf_{32}'$  および  $Rf_{33}'$  は、それぞれ炭素数1～4のフルオロアルキレン基を示し、 $D_1'$  および  $D_2'$  はそれぞれ、水素原子またはフッ素原子を示し、 $w_1$  および  $w_2$  は、それぞれ2～200の整数を示し、 $w_1$  個の  $Rf_{31}'$  は、同一でも異なってもよく、 $w_2 - 1$  個の  $Rf_{32}' O$  は、同一でも異なってもよい)を示し、 $R_{71}$  および  $R_{72}$  は、同一または異なって、それぞれ置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキレン基を示し、 $Rf_{21}$ 、 $Rf_{22}$ 、 $Rf_{23}$  および  $Rf_{24}$  は、それぞれ、式(18')： $-(Rf_{31}')_{w1} \cdot -1 Rf_{33}'$  または式(19')： $-(Rf_{32}'O)_{w2} \cdot -1 Rf_{33}'$  (式中、 $Rf_{31}'$  は、炭素数1～20のフルオロアルキレン基を示し、 $Rf_{32}'$  および  $Rf_{33}'$  は、それぞれ炭素数1～4のフルオロアルキレン基を示し、 $w_1$  および  $w_2$  は、それぞれ2～200の整数を示し、 $w_1$  個の  $Rf_{31}'$  は、同一でも異なってもよく、 $w_2 - 1$  個の  $Rf_{32}' O$  は、同一でも異なってもよい)で表される基を示し、

$q$  個の  $R_5$  は、それぞれ、同一でも異なってもよい；

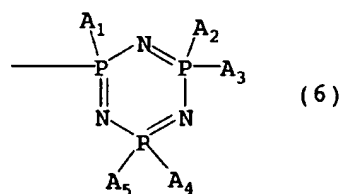
$n$  は0～9の整数を表し、 $m$  は1～10の整数を表し、 $l$  は0～9の整数を表し、但し、 $n+m+l$  は4～10の整数を表す；

$p$ 、 $p'$ 、 $r$ 、 $r'$ 、 $s$  および  $s'$  は同一でも異なってもよく、それぞれ、0～9の整数を表し、 $q$  は1～10の整数を表し、但し、 $p+q+r+s$  および  $p'+q+r'+s'$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ、4～10の整数を表す。)で表されることを特徴とする、請求項1記載のフッ素含有カリックスアレーン化合物。

## 【請求項 3】

$R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_1'$  および  $R_3'$  が、それぞれ水素原子を表し； $R_2$  および  $R_2'$  が、同一でも異なってもよく、それぞれ、置換基を有してもよい鎖状炭化水素基を表し； $R_4$  および  $R_4'$  が、同一でも異なってもよく、それぞれ、式(3)： $-(CH_2)_{x1} Rf_{11}$ 、式(4)： $-CO(CH_2)_{x2} Rf_{12}$  または式(6)：

## 【化 4】

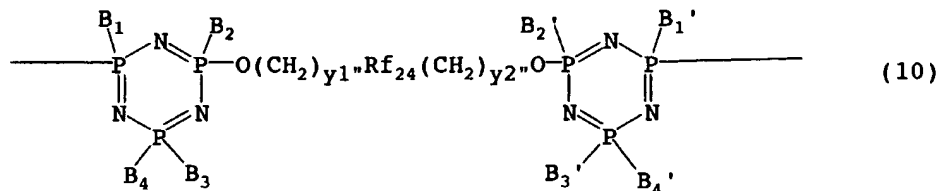


(式中、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  および  $A_5$  が、同一でも異なってもよく、それぞれ塩素原子、トリフルオロメチル置換フェノキシ基または式(11)： $-(CH_2)_z R$

$f_{14}$  (式中、 $Rf_{14}$  は、式(17) :  $-(Rf_{32}O)_{w2-1}Rf_{33}D_2$  (式中、 $D_2$  はフッ素原子を示し、その他の記号は請求項2と同義である) で表される基を示し、その他の記号は請求項2と同義である) を示し、 $Rf_{11}$  および  $Rf_{12}$  が、式(17') :  $-(Rf_{32}'O)_{w2'-1}Rf_{33}'D_2'$  (式中、 $D_2'$  はフッ素原子を示し、その他の記号は請求項2と同義である) で表される基を示し、その他の記号は請求項2と同義である) で表される基を示し、

$R_5$  が、式(10) :

【化5】



10

(式中、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ 、 $B_4$ 、 $B_1'$ 、 $B_2'$ 、 $B_3'$  および  $B_4'$  は、同一または異なって、それぞれトリフルオロメチル置換フェノキシ基を示し、 $Rf_{24}$  は、式(19) :  $-(Rf_{32}''O)_{w2''-1}Rf_{33}''-$  (式中の各記号は請求項2と同義である) で表される基を示し、

その他の記号は請求項2と同義である)

20

で表されることを特徴とする、請求項2記載のフッ素含有カリックスアレーン化合物。

【請求項4】

炭素系材料と請求項1～3のいずれかに記載のフッ素含有カリックスアレーン化合物とからなる炭素系複合物。

【請求項5】

炭素系材料がフラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト、炭素繊維および非晶質カーボンからなる群より選ばれる1つである、請求項4記載の炭素系複合物。

【請求項6】

炭素系材料がフラーレンであり、かつ可溶化剤である請求項1～3のいずれかに記載のフッ素含有カリックスアレーン化合物に当該フラーレンが包接されている、請求項4記載の炭素系複合物。

30

【請求項7】

請求項1～3のいずれかに記載のフッ素含有カリックスアレーン化合物を含有してなる分散剤。

【請求項8】

請求項1～3のいずれかに記載のフッ素含有カリックスアレーン化合物を含有してなる可溶化剤。

【請求項9】

請求項1～3のいずれかに記載のフッ素含有カリックスアレーン化合物を含有してなる潤滑剤。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なフッ素含有カリックスアレーン化合物、およびその用途(例えば、分散剤、可溶化剤、潤滑剤など)に関するものである。さらに詳しくは、特に炭素系材料(例えば、フラーレンやカーボンナノチューブ等)をフッ素系マトリクス(例えば、フッ化炭素鎖を含有する溶媒や潤滑剤など)に分散または可溶化することのできる新規なフッ素含有カリックスアレーン化合物に関するものである。潤滑剤、導電材料、光学材料などの分野に広く利用することができる技術である。

【0002】

50

## 【従来の技術】

カリックスアレーンで包接されうるゲスト化合物として、例えばフラーレンが挙げられる。フラーレンは1970年に大澤らによりその存在が予測され（非特許文献1）、クロトーらにより合成に成功した球状炭素分子の総称で、中でも炭素原子60個がサッカーボール構造に結合した直径約0.7 nmのC<sub>60</sub>が代表的である。フラーレンの特異な形状から、ナノサイズの潤滑剤やベアリングなど、発見当初から様々な応用が期待され、その後の物理化学的な研究が進むにつれて、光増感作用や半導体としての性質を応用した検討が行われている。また製造方法も、発見当初のレーザー照射からアーク放電による生成を経て、最近では燃焼による生成とフラーレンと特異的に包接物を生成するカリックスアレーンによる精製を組み合わせた合成法が確立された。現在の所、フラーレンを工業的に応用した例はほとんどなく研究開発段階にとどまっているが、上記の大量生産によるコストダウンとナノテクノロジーに対する関心の高まりにより、近い将来、工業レベルでの利用が期待されている。

10

## 【0003】

フラーレンの持つ特異な性能を発揮させる場合、例えば分子形状を利用して潤滑剤などとして用いる場合、フラーレン分子は1個1個ばらばらに分散している状態が好ましい。しかしながら、フラーレンは各種溶媒などへの溶解性が低く、例えば、比較的溶解性のよい1-メチルナフタレンに対する溶解度は常温付近で約33 mg/ml、よく使用されているトルエンに対しては約3 mg/mlであり、炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、フッ素系溶剤に至っては非常に溶解しにくく、0.1 mg/ml以下である（非特許文献2）。ハードディスクや磁気テープなどの記録媒体表面の精密潤滑などにフッ素系溶剤やフッ素系潤滑剤などのフッ素系マトリクスが使用されているが、このようなフッ素系マトリクスにスピコートに必要な0.1%程度の濃度でフラーレンを溶解させるのは困難である。

20

上記のハードディスクなどの磁気記録媒体に使用されているフッ素系潤滑剤は、パーフルオロプロピレンオキシド等のパーフルオロアルキレンオキシド（非特許文献3）、パーフルオロアルキレンオキシドの片末端または両末端に、カルボキシル基（ダイキン工業製デムナムSAなど）や水酸基を有するもの（ダイキン工業製デムナムSH、アウジモント社FOMBLIN Z-DOLなど）、ホスファゼン環などの官能基を導入して記録媒体表面への吸着力を高めたもの等がある（特許文献1）。磁気記録媒体の記録密度は年々向上し、それに伴って読み取りヘッドと磁気記録媒体表面との距離も小さくなっており、またハードディスクの小型化に伴い、ディスクの回転数が上がっている為、さらに高性能な精密潤滑剤が求められているが、上記のような化合物では性能を満たせなくなっている。フラーレンの精密潤滑剤として性能を研究している例もあるが、フラーレンが固定化されていないため潤滑性能が持続せず、脂肪酸の単分子膜の間にはさみ潤滑性を持続させるなどの研究もなされているが、満足できるものが得られていない（非特許文献4）。尚、フラーレン以外の炭素系材料、例えばカーボンナノチューブやグラファイトなども、フッ素系マトリクスに単分散させるのが困難で、優れた分散剤が求められている。

30

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開平11-224419号公報

## 【非特許文献1】

日本化学会著、季刊化学総説「炭素第三の同位体フラーレンの化学」、学会出版センター、1999年11月20日、No. 43、p. 6-14

## 【非特許文献2】

篠原久典、斎藤弥八著、「フラーレンの化学と物理」、初版第一刷、名古屋大学出版会、1997年1月15日、p. 40-41

## 【非特許文献3】

出蔵隆輝著、「磁気ディスクの大容量・高密度化と潤滑剤」、「月刊トライボロジ」、（有）新樹社、1995年11月、第99号、p. 37-38

40

50

## 【非特許文献 4】

クンジ シュー (Qunji XUE) 著、「液状パラフィンへの添加剤としてのナノ粒子および C60 とナノ粒子 LB 膜の摩擦摩耗特性」(“The friction and wear properties of nanoparticles as additives in liquid paraffin and of C60 and nanoparticle LB film”)、国際トライボロジ学会 2000 年、長崎 (Proceedings of International Tribology Conference, Nagasaki 2000)

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

10

本発明が解決しようとする課題は、炭素系材料（例えば、フラーレンやカーボンナノチューブ等）をフッ素系マトリクス（例えば、フッ化炭素鎖を含有する溶媒や潤滑剤など）に分散または可溶化させることができる化合物の提供およびこれを用いた分散剤、可溶化剤および潤滑剤を提供することである。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、カリックスアレーンを構成するフェノール性水酸基中、

(A) 少なくとも 1 つは置換されておらず、

(B) 少なくとも 1 つは 1 もしくは 2 以上のフルオロアルキレンオキシ基からなる基および／またはフッ化炭化水素基を含み、かつ総炭素数が 10 以上である基で置換されているフッ素含有カリックスアレーン化合物が、炭素系材料をフッ素系マトリクスに分散または可溶化させる際の優れた分散剤および可溶化剤となることを見出し、本発明の完成に至った。さらに、当該フッ素含有カリックスアレーン化合物が潤滑剤としても有用であることを見出した。即ち、本発明は、以下の内容で構成される。

20

[1] カリックスアレーンを構成するフェノール性水酸基中、

(A) 少なくとも 1 つは置換されておらず、

(B) 少なくとも 1 つは 1 もしくは 2 以上のフルオロアルキレンオキシ基からなる基および／またはフッ化炭化水素基を含み、かつ総炭素数が 10 以上である基で置換されているフッ素含有カリックスアレーン化合物（以下、フッ素含有カリックスアレーン化合物（I）ともいう）。

30

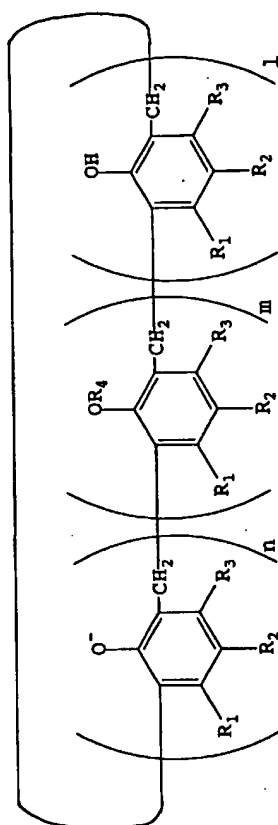
[2] 下記式 (1) または (2) :

## 【0007】

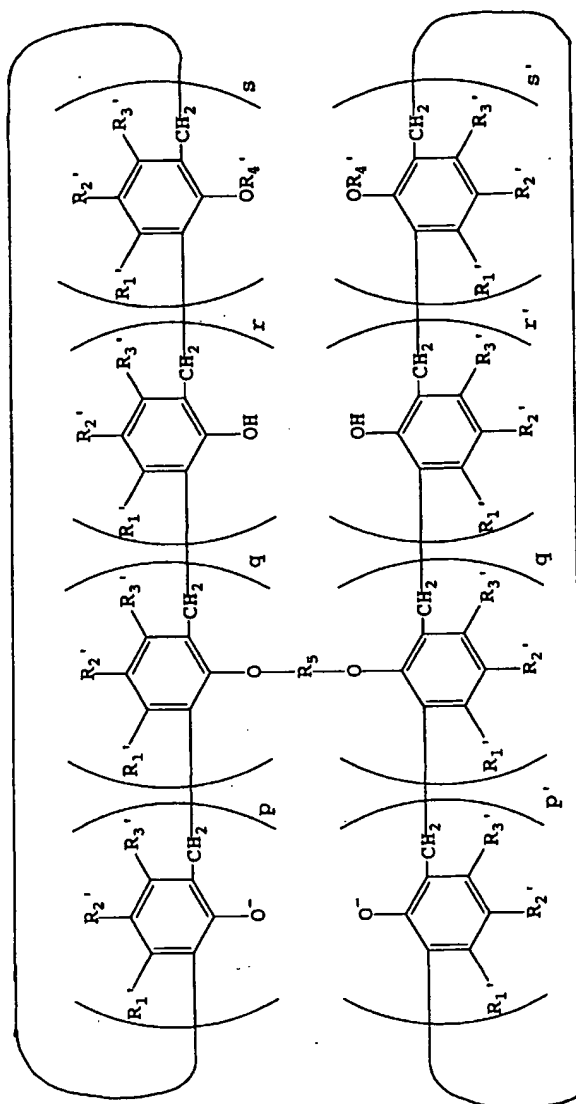
## 【化 6】



(1)



(2)



## 【0008】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、置換基を有してもよい鎖状炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、カルボキシル基、スルホン酸基または置換基を有してもよいアミノ基を表し、 $n$  個、 $m$  個および  $l$  個の  $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、それぞれ、同一でも異なってもよく、

$p$  個、 $q$  個、 $r$  個および  $s$  個の  $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  は、それぞれ、同一でも異なってもよく、

$p'$  個、 $r'$  個および  $s'$  個の  $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  は、それぞれ、同一でも異なってもよい；

$R_4$  および  $R_4'$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ、式(3)： $-(CH_2)_{x_1} R f_{11}$ 、式(4)： $-CO(CH_2)_{x_2} R f_{12}$ 、式(5)： $-R_6 O(CH_2)_{x_3} R f_{13}$  または式(6)：

10

20

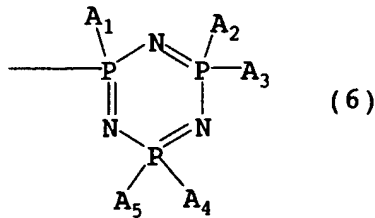
30

40

50

【0009】

【化7】



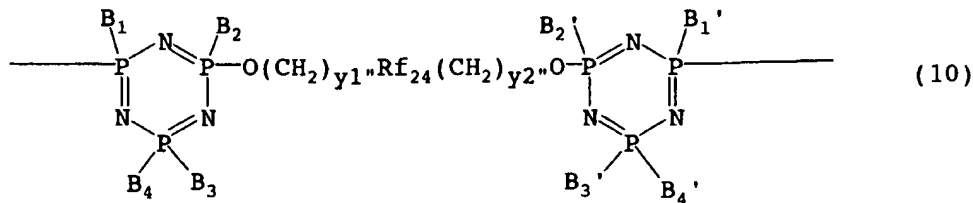
10

【0010】

(式中、 $x_1$ 、 $x_2$ および $x_3$ は、それぞれ0～10の整数を示し、  
 $R_6$ は置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキレン基を示し、  
 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ および $A_5$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水酸基、  
 炭素数1～20のアルコキシ基、塩素原子、トリフルオロメチル置換フェノキシ基または  
 式(11)： $-\text{O}(\text{CH}_2)_z\text{Rf}_{14}$ (式中、 $z$ は1～10の整数を示し、 $\text{Rf}_{14}$ は  
 、式(16)： $-(\text{Rf}_{31})_{w1}\text{D}_1$ または式(17)： $-(\text{Rf}_{32}\text{O})_{w2-1}\text{Rf}_{33}\text{D}_2$ (式中、 $\text{Rf}_{31}$ は、炭素数1～20のフルオロアルキレン基を示し、 $\text{Rf}_{32}$   
 および $\text{Rf}_{33}$ は、それぞれ炭素数1～4のフルオロアルキレン基を示し、 $\text{D}_1$ および  
 $\text{D}_2$ はそれぞれ、水素原子またはフッ素原子を示し、 $w_1$ および $w_2$ は、それぞれ2～200  
 の整数を示し、 $w_1$ 個の $\text{Rf}_{31}$ は、同一でも異なってもよく、 $w_2-1$ 個の  
 $\text{Rf}_{32}\text{O}$ は、同一でも異なってもよい)で表される基を示す)を示し(但し、 $A_1$ 、  
 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ および $A_5$ のうち、少なくとも1つは式(11)の基を示す)、  
 $\text{Rf}_{11}$ 、 $\text{Rf}_{12}$ および $\text{Rf}_{13}$ は、それぞれ、式(16')： $-(\text{Rf}_{31}')_{w1}\text{D}_1'$ または式(17')： $-(\text{Rf}_{32}'\text{O})_{w2-1}\text{Rf}_{33}'\text{D}_2'$ (式中、  
 $\text{Rf}_{31}'$ は、それぞれ炭素数1～20のフルオロアルキレン基を示し、 $\text{Rf}_{32}'$ および  
 $\text{Rf}_{33}'$ は、それぞれ炭素数1～4のフルオロアルキレン基を示し、 $\text{D}_1'$ および  
 $\text{D}_2'$ はそれぞれ、水素原子またはフッ素原子を示し、 $w_1'$ および $w_2'$ は、それぞれ2  
 ～200の整数を示し、 $w_1'$ 個の $\text{Rf}_{31}'$ は、同一でも異なってもよく、 $w_2'-1$ 個の  
 $\text{Rf}_{32}'\text{O}$ は、同一でも異なってもよい)で表される基を示す)で表され  
 る基を示し、  
 $m$ 個の $\text{R}_4$ は、それぞれ、同一でも異なってもよく、  
 $s$ 個の $\text{R}_4'$ は、それぞれ、同一でも異なってもよく、  
 $s'$ 個の $\text{R}_4'$ は、それぞれ、同一でも異なってもよい；  
 $\text{R}_5$ は、式(7)： $-(\text{CH}_2)_{y1}\text{Rf}_{21}(\text{CH}_2)_{y2}-$ 、式(8)： $-\text{CO}-\text{Rf}_{22}-\text{CO}-$ 、式(9)： $-\text{R}_{71}\text{O}(\text{CH}_2)_{y1}\text{Rf}_{23}(\text{CH}_2)_{y2}\text{OR}_{72}-$ または式(10)：

【0011】

【化8】



40

【0012】

(式中、 $y_1$ 、 $y_2$ 、 $y_1'$ 、 $y_2'$ 、 $y_1''$ および $y_2''$ は、それぞれ、1～10  
 の整数を表し、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ 、 $B_4$ 、 $B_1'$ 、 $B_2'$ 、 $B_3'$ および $B_4'$ は、同一

50

または異なって、それぞれ水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、塩素原子、トリフルオロメチル置換フェノキシ基または式(11')： $-\text{O}(\text{CH}_2)_z \cdot \text{Rf}_{14}'$ （式中、 $z'$ は1～10の整数を示し、 $\text{Rf}_{14}'$ は、式(16')： $-(\text{Rf}_{31}')_{w1} \cdot \text{D}_1'$ または式(17')： $-(\text{Rf}_{32}'\text{O})_{w2} \cdot -1 \text{Rf}_{33}' \text{D}_2'$ （式中、 $\text{Rf}_{31}'$ は、炭素数1～20のフルオロアルキレン基を示し、 $\text{Rf}_{32}'$ および $\text{Rf}_{33}'$ は、それぞれ炭素数1～4のフルオロアルキレン基を示し、 $\text{D}_1'$ および $\text{D}_2'$ はそれぞれ、水素原子またはフッ素原子を示し、 $w1'$ および $w2'$ は、それぞれ2～200の整数を示し、 $w1'$ 個の $\text{Rf}_{31}'$ は、同一でも異なっているもよく、 $w2' - 1$ 個の $\text{Rf}_{32}'\text{O}$ は、同一でも異なっているもよい）を示し、 $\text{R}_7$ および $\text{R}_7$ は、同一または異なって、それぞれ置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキレン基を示し、 $\text{Rf}_{21}$ 、 $\text{Rf}_{22}$ 、 $\text{Rf}_{23}$ および $\text{Rf}_{24}$ は、それぞれ、式(18')： $-(\text{Rf}_{31}')_{w1} \cdot -$ または式(19')： $-(\text{Rf}_{32}'\text{O})_{w2} \cdot -1 \text{Rf}_{33}' -$ （式中、 $\text{Rf}_{31}'$ は、炭素数1～20のフルオロアルキレン基を示し、 $\text{Rf}_{32}'$ および $\text{Rf}_{33}'$ は、それぞれ炭素数1～4のフルオロアルキレン基を示し、 $w1'$ および $w2'$ は、それぞれ2～200の整数を示し、 $w1'$ 個の $\text{Rf}_{31}'$ は、同一でも異なっているもよく、 $w2' - 1$ 個の $\text{Rf}_{32}'\text{O}$ は、同一でも異なっているもよい）で表される基を示し、

10

$q$ 個の $\text{R}_5$ は、それぞれ、同一でも異なっているもよい；

$n$ は0～9の整数を表し、 $m$ は1～10の整数を表し、 $l$ は0～9の整数を表し、但し、 $n+m+l$ は4～10の整数を表す；

20

$p$ 、 $p'$ 、 $r$ 、 $r'$ 、 $s$ および $s'$ は同一でも異なっているもよく、それぞれ、0～9の整数を表し、 $q$ は1～10の整数を表し、但し、 $p+q+r+s$ および $p'+q+r'+s'$ は、同一でも異なっているもよく、それぞれ、4～10の整数を表す。）

で表されることを特徴とする、上記[1]のフッ素含有カリックスアレーン化合物。

[3]  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_1'$ および $\text{R}_3'$ が、それぞれ水素原子を表し；

$\text{R}_2$ および $\text{R}_2'$ が、同一でも異なっているもよく、それぞれ、置換基を有してもよい鎖状炭化水素基を表し；

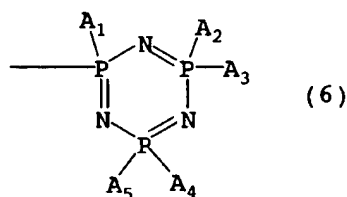
$\text{R}_4$ および $\text{R}_4'$ が、同一でも異なっているもよく、それぞれ、式(3)： $-(\text{CH}_2)$

$x_1 \text{Rf}_{11}$ 、式(4)： $-\text{CO}(\text{CH}_2)_{x_2} \text{Rf}_{12}$ または式(6)：

【0013】

30

【化9】



【0014】

40

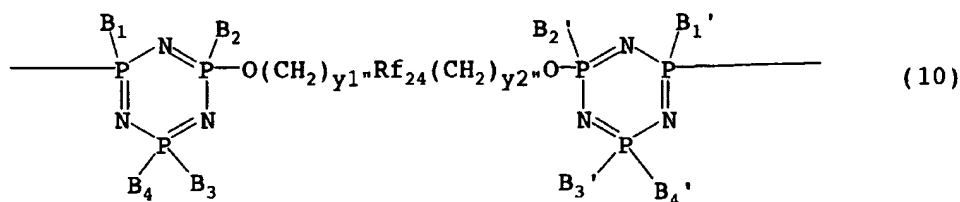
（式中、 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$ 、 $\text{A}_3$ 、 $\text{A}_4$ および $\text{A}_5$ が、同一でも異なっているもよく、それぞれ塩素原子、トリフルオロメチル置換フェノキシ基または式(11)： $-\text{O}(\text{CH}_2)_z \text{Rf}_{14}$ （式中、 $\text{Rf}_{14}$ は、式(17)： $-(\text{Rf}_{32}\text{O})_{w2} - 1 \text{Rf}_{33} \text{D}_2$ （式中、 $\text{D}_2$ はフッ素原子を示し、その他の記号は上記[2]と同義である）で表される基を示し、その他の記号は上記[2]と同義である）を示し、 $\text{Rf}_{11}$ および $\text{Rf}_{12}$ が、式(17')： $-(\text{Rf}_{32}'\text{O})_{w2} \cdot -1 \text{Rf}_{33}' \text{D}_2'$ （式中、 $\text{D}_2'$ はフッ素原子を示し、その他の記号は上記[2]と同義である）で表される基を示し、その他の記号は上記[2]と同義である）で表される基を示し、

$\text{R}_5$ が、式(10)：

【0015】

50

【化 10】



【0016】

(式中、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ 、 $B_4$ 、 $B_1'$ 、 $B_2'$ 、 $B_3'$  および  $B_4'$  は、同一または異なって、それぞれトリフルオロメチル置換フェノキシ基を示し、 $Rf_{24}$  は、式(19)： $-(Rf_{32}O)_{w2} \cdots -(Rf_{33})_{y2}-$  (式中の各記号は上記[2]と同義である) で表される基を示し、

その他の記号は上記[2]と同義である)

で表されることを特徴とする、上記[2]のフッ素含有カリックスアレーン化合物。

[4] 炭素系材料と上記[1]～[3]のいずれかのフッ素含有カリックスアレーン化合物とからなる炭素系複合物。

[5] 炭素系材料がフラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト、炭素繊維および非晶質カーボンからなる群より選ばれる1つである、上記[4]の炭素系複合物。

[6] 炭素系材料がフラーレンであり、かつ可溶化剤である上記[1]～[3]のいずれかのフッ素含有カリックスアレーン化合物に当該フラーレンが包接されている、上記[4]の炭素系複合物。

[7] 上記[1]～[3]のいずれかのフッ素含有カリックスアレーン化合物を含有してなる分散剤。

[8] 上記[1]～[3]のいずれかのフッ素含有カリックスアレーン化合物を含有してなる可溶化剤。

[9] 上記[1]～[3]のいずれかのフッ素含有カリックスアレーン化合物を含有してなる潤滑剤。

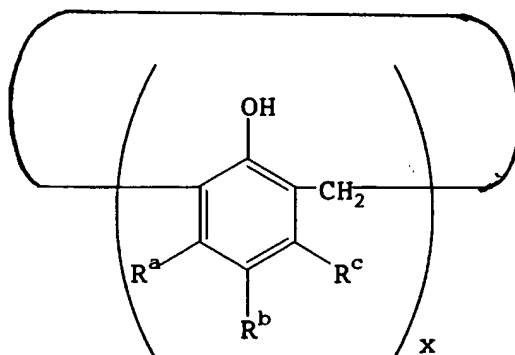
【0017】

【発明の実施の形態】

本発明におけるカリックスアレーンとは、置換基を有してもよいフェノール同士がメタ位でメチレン基を介して結合した環状オリゴマーのことである。尚、メチレン基が置換されている場合も本願の範囲に包含される。例えば、式

【0018】

【化 11】



【0019】

(式中、 $R^a$ 、 $R^b$  および  $R^c$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、

50

置換基を有してもよい鎖状炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、カルボキシ基、スルホン酸基または置換基を有してもよいアミノ基（各基は  $R_1$  で対応する基と同義）を表し、 $x$  は 1 ～ 10 の整数を表す）

で表される環状オリゴマーが挙げられる。

#### 【0020】

以下に、置換基の定義を詳細に説明する。

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、置換基を有してもよい鎖状炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、カルボキシ基、スルホン酸基または置換基を有してもよいアミノ基を表す。 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_1'$  および  $R_3'$  は、それぞれ、水素原子が好ましく、 $R_2$  および  $R_2'$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ、置換基を有してもよい鎖状炭化水素基が好ましい。

#### 【0021】

$n$  個、 $m$  個および 1 個の  $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、それぞれ、同一でも異なってもよく、

$p$  個、 $q$  個、 $r$  個および  $s$  個の  $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  は、それぞれ、同一でも異なってもよく、

$p'$  個、 $r'$  個および  $s'$  個の  $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  は、それぞれ、同一でも異なってもよい。

#### 【0022】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  における置換基を有してもよい鎖状炭化水素基とは、例えば下記置換基で置換されていてもよい、炭素数が好ましくは 1 ～ 20、より好ましくは 1 ～ 10 である、飽和または不飽和の、直鎖状または分岐鎖状炭化水素基のことである。鎖状炭化水素基の例示としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、tert-オクチルなどのアルキル基（好ましくはイソプロピル、tert-ブチル）、アリル、1-プロペニル、1-ブテニル、1-オクテニルなどのアルケニル基、1-プロピニル、1-ブチニル、1-オクチニルなどのアルキニル基が挙げられる。

#### 【0023】

鎖状炭化水素基の置換基としては、例えば、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（好適な総炭素数 2 ～ 20、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、オクチルオキシカルボニルなど）、ヒドロキシ基、スルホン酸基、アミノ基、置換基を有してもよいアリール基（アリール部の好適な炭素数 6 ～ 10（例、フェニル、ナフチル等）、置換基としては例えば炭素数 1 ～ 14 のアルキル基（例、メチル、エチル、ブチル、ヘキシル、ドデシル等）など；例、フェニル、トリル、キシリル、p-ノニルフェニルなど）などが挙げられる。鎖状炭化水素基は、置換可能な位置で、1 またはそれ以上の上記置換基により置換されていてもよい。

#### 【0024】

置換基を有する鎖状炭化水素基としては、たとえば、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピル、カルボキシブチルなどのカルボキシ置換アルキル基、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチルなどのアルコキシカルボニル置換アルキル基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチルなどのヒドロキシ置換アルキル基、スルホメチル、スルホエチル、スルホプロピル、スルホブチルなどのスルホン酸アルキル基、アミノメチル、アミノエチル、アミノプロピル、アミノブチルなどのアミノ置換アルキル基、フェネチルなどのアリール置換アルキル基などが挙げられる。

#### 【0025】

$R_2$  および  $R_2'$  における置換基を有してもよい鎖状炭化水素基としては、メチル、エチ

ル、イソプロピル、tert-ブチルが好ましい。

【0026】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  における置換基を有してもよいアリール基とは、例えば下記置換基で置換されていてもよい、炭素数が好ましくは6～12、より好ましくは6～10であるアリール基のことである。アリール基の例示としては、フェニル、ナフチルなどが挙げられる。

【0027】

アリール基の置換基としては、例えば、アルキル基（好適な炭素数1～10、例えばメチル、イソプロピル、ヘキシル、オクチルなど）、置換基を有してもよいアリール基（アリール部の好適な炭素数6～10（例、フェニル、ナフチル等）、置換基としては例えば炭素数1～14のアルキル基（例、メチル、エチル、ブチル、ヘキシル、ドデシル等）など；例、フェニル、トリル、キシリルなど）などが挙げられる。アリール基は、置換可能な位置で、1またはそれ以上の上記置換基により置換されていてもよい。

【0028】

置換基を有してもよいアリール基としては、たとえば、フェニル、トリル、キシリル、クメンル、4-ビフェニルなどが挙げられ、好ましくはフェニルである。

$R_2$  および  $R_2'$  における好適な置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル、トリルが好ましい。

【0029】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  における置換基を有してもよいアルコキシ基とは、下記置換基で置換されていてもよい、炭素数が好ましくは1～20、より好ましくは1～10である、直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基である。アルコキシ基の例示としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシなどが挙げられる。

【0030】

アルコキシ基の置換基としては、例えば、アルコキシ基（好適な炭素数1～4、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど）などが挙げられる。アルコキシ基は、置換可能な位置で、1またはそれ以上の上記置換基により置換されていてもよい。

置換基を有してもよいアルコキシ基としては、たとえば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、メトキシエトキシ、メトキシブトキシなどが挙げられる。

$R_2$  および  $R_2'$  における置換基を有してもよいアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシが好ましい。

【0031】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。

【0032】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  におけるアシル基は、総炭素数が好ましくは2～20、より好ましくは2～10である。アシル基の例示としては、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイルなどのアルキルカルボニル基、ベンゾイルなどのアリールカルボニル基などが挙げられる。

$R_2$  および  $R_2'$  におけるアシル基としてはアセチルが好ましい。

【0033】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_1'$ 、 $R_2'$  および  $R_3'$  における置換基を有してもよいアミノ基とは、下記置換基で1または2置換されていてもよいアミノ基である。アミノ基の置換基としては、たとえば、アルキル基（好適な炭素数1～4、例えば、メチル、エチル、ブチルなど）などが挙げられる。

置換基を有してもよいアミノ基の具体例としては、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ブチルアミノなどが挙げられる。

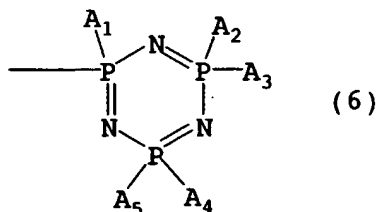
$R_2$  および  $R_2'$  における置換基を有してもよいアミノ基としては、ジメチルアミノが好ましい。

## 【0034】

本発明の  $R_4$  および  $R_4'$  は式(3) :  $-(CH_2)_{x_1} Rf_{11}$ 、式(4) :  $-CO(CH_2)_{x_2} Rf_{12}$ 、式(5) :  $-R_6O(CH_2)_{x_3} Rf_{13}$  または式(6) :

## 【0035】

## 【化12】



10

## 【0036】

(式中、各記号は前記[2]における定義と同一である)で表される分子鎖のいずれかを表す。中でも、式(3)、(4)または(6)で表される分子鎖が好ましい。

$m$ 個の  $R_4$  は、それぞれ、同一でも異なってもよく、

$s$ 個の  $R_4'$  は、それぞれ、同一でも異なってもよく、

$s'$ 個の  $R_4'$  は、それぞれ、同一でも異なってもよい。

## 【0037】

式(3)~(5)中の、 $x_1$ 、 $x_2$ および $x_3$ は0~10の整数を表し、1または2が好適である。これは、 $x_1$ 、 $x_2$ および $x_3$ が1または2である基を導入する際に用いる試薬が化学的に安定で工業的に入手容易であるためである。また、 $x_2$ は0も好適である。 $x_2$ が0も好適であるのは、 $-CORf_{12}$ 基をカリックスアレーンに導入する際に使用するカルボン酸、即ち  $Rf_{12}-COOH$  が化学的に安定であるためである。

20

## 【0038】

式(3)~(5)中の  $Rf_{11}$ 、 $Rf_{12}$  および  $Rf_{13}$  は式(16') :  $-(Rf_{31})_{w_1} \cdot D_1'$  または式(17') :  $-(Rf_{32})_{w_2} \cdot O_{-1} Rf_{33} \cdot D_2'$  (式中、各記号は前記[2]における定義と同一である)で表される基を表し、 $Rf_{11}$  および  $Rf_{12}$  においては、式(17')で表される基が好ましい。式(16')および(17')で表される基は、それぞれ後記式(16)または(17)で表される基と同義である。

30

## 【0039】

式(16')および(17')中の  $D_1'$  および  $D_2'$  は、それぞれ、水素原子またはフッ素原子を表し、フッ素原子が好ましい。

## 【0040】

式(5)中の  $R_6$  は、置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキレン基を表す。置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキレン基とは、直鎖または分岐鎖状であり、好ましい炭素数が1~10であり、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、オクチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン等が挙げられる。当該アルキレン基に置換していてもよい置換基としては、水酸基、カルボキシなどが挙げられる。置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキレン基の具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ヒドロキシプロピレン、ビス(ヒドロキシメチル)プロピレン、ブチレン、オクチレン等が挙げられる。

40

## 【0041】

式(6)中の  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  および  $A_5$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、塩素原子、トリフルオロメチル置換フェノキシ基または式(11) :  $-O(CH_2)_2 Rf_{14}$  (式中、各記号は前記[2]における定義と同一である)を表し、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  および  $A_5$  のうち、少なくとも1つは式(11)の基を示す。好適な態様としては、塩素原子、トリフルオロメチル置換フ

50

フェノキシ基または式 (11) :  $-O(CH_2)_z Rf_{14}$  が挙げられる。

【0042】

$A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  および  $A_5$  におけるトリフルオロメチル置換フェノキシ基とは、フェノキシ基にトリフルオロメチル基が置換した基であり、トリフルオロメチル基の置換位置は特に限定しておらず、好ましくは4位（パラ位）である。

【0043】

$A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  および  $A_5$  における炭素数1～20のアルコキシ基とは、直鎖状または分岐鎖状であり、好ましい炭素数が1～10であるアルコキシ基である。具体的には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、オクチルオキシ、tert-オクチルオキシ等が挙げられ、好ましくはメトキシ、エトキシである。

【0044】

式 (11) 中の  $z$  は1～10の整数を表し、1または2が好適である。これは  $z$  が1または2である基を導入する際に用いる試薬が工業的に入手容易であるためである。

式 (11) 中の  $Rf_{14}$  は式 (16) :  $-(Rf_{31})_{w1} D_1$  または式 (17) :  $-(Rf_{32}O)_{w2-1} Rf_{33} D_2$  (式中、各記号は前記 [2] における定義と同一である) で表される基 (それぞれ、フルオロアルキル基、片末端結合型フルオロアルキレンオキシ基ともいう) を表し、式 (17) で表される基が好ましい。

【0045】

式 (16) 中の  $Rf_{31}$  は、炭素数1～20のフルオロアルキレン基を表す。炭素数1～20のフルオロアルキレン基とは、直鎖または分岐鎖状の炭素数1～20のアルキレン基の水素原子の少なくとも1つがフッ素原子で置換された基である。具体的には、フルオロメチレン、ジフルオロメチレン、フルオロエチレン、ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ペルフルオロエチレン、ペルフルオロプロピレン、ペルフルオロブチレンなどを挙げるができる。

【0046】

式 (17) 中の  $Rf_{32}$  および  $Rf_{33}$  は、炭素数1～4のフルオロアルキレン基を表す。炭素数1～4のフルオロアルキレン基とは、直鎖または分岐鎖状の炭素数1～4のアルキレン基の水素原子の少なくとも1つがフッ素原子で置換された基である。具体的には、フルオロメチレン、ジフルオロメチレン、フルオロエチレン、ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ペルフルオロエチレン、ペルフルオロプロピレン、ペルフルオロブチレン、ペルフルオロトリメチレン、ペルフルオロテトラメチレンなどを挙げることができ、工業的に入手容易なジフルオロメチレン、ペルフルオロエチレン、ペルフルオロプロピレンが好適である。

【0047】

式 (16) および (17) 中の  $D_1$  および  $D_2$  は、それぞれ、水素原子またはフッ素原子を表し、フッ素原子が好ましい。

式 (16) および (17) 中の  $w_1$  および  $w_2$  はそれぞれ2～200の整数を表し、ハイドロフルオロカーボン等のフッ素系溶媒への溶解性が良好であることから8～100の整数が好ましい。

$w_1$  個ある  $Rf_{31}$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、また  $w_2 - 1$  個ある  $Rf_{32}O$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。例えば、式 (16) 中の  $Rf_{31}$  としてジフルオロメチレン基およびペルフルオロエチレン基の2種がそれぞれ  $s$  個、 $t$  個存在する場合、 $s$  と  $t$  の和が  $w_1$  となる態様も本発明に包含される。式 (17) の基においても同様なことがいえる。

【0048】

式 (2) 中の  $R_5$  は、式 (7) :  $-(CH_2)_{y1} Rf_{21} (CH_2)_{y2}-$ 、式 (8) :  $-CO-Rf_{22}-CO-$ 、式 (9) :  $-R_{71}O(CH_2)_{y1} \cdot Rf_{23} (CH_2)_{y2} \cdot OR_{72}-$  または式 (10) :

10

20

30

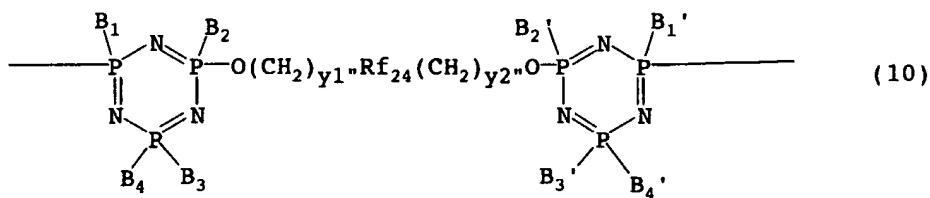
40

50



【0049】

【化13】



10

【0050】

(式中、各記号は前記〔2〕における定義と同一である)

で表される基である。中でも、式(10)で表される基が好ましい。

q個のR<sub>5</sub>は、それぞれ、同一でも異なってもよい。

【0051】

式(7)、(9)および(10)中のy<sub>1</sub>、y<sub>2</sub>、y<sub>1</sub>'、y<sub>2</sub>'、y<sub>1</sub>''およびy<sub>2</sub>''は、それぞれ、1～10の整数を表し、1または2が好適である。これはy<sub>1</sub>、y<sub>2</sub>、y<sub>1</sub>'、y<sub>2</sub>'、y<sub>1</sub>''およびy<sub>2</sub>''が1または2である基を導入する際に用いる試薬が工業的に入手容易であるためである。

【0052】

20

式(10)中のB<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>、B<sub>1</sub>'、B<sub>2</sub>'、B<sub>3</sub>'およびB<sub>4</sub>'は、式(6)中のA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>およびA<sub>5</sub>と同義であり、同一または異なって、それぞれ水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、塩素原子、トリフルオロメチル置換フェノキシ基または式(11')：-O(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>·Rf<sub>14</sub>'を表す。但し、式(2)で示されるフッ素含有カリックスアレーン化合物は、フッ素系マトリクスと相溶性のある分子鎖R<sub>5</sub>を有するため、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>およびA<sub>5</sub>のような制約、即ち、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>、B<sub>1</sub>'、B<sub>2</sub>'、B<sub>3</sub>'およびB<sub>4</sub>'の少なくとも1つは式(11')の基であるという制約はない。式(10)中のB<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>、B<sub>1</sub>'、B<sub>2</sub>'、B<sub>3</sub>'およびB<sub>4</sub>'としては、中でもトリフルオロメチル置換フェノキシ基が好ましい。

【0053】

30

式(9)中のR<sub>71</sub>およびR<sub>72</sub>は、式(5)中のR<sub>6</sub>と同義である。

式(7)～(10)中のRf<sub>21</sub>、Rf<sub>22</sub>、Rf<sub>23</sub>およびRf<sub>24</sub>は式(18)：-(Rf<sub>31</sub>'')<sub>w1</sub>・-または式(19)：-(Rf<sub>32</sub>'')<sub>w2</sub>・-Rf<sub>33</sub>'-(式中、各記号は前記〔2〕における定義と同一である)で表される基を表す。Rf<sub>24</sub>としては、式(19)で表される基が好ましい。

【0054】

式(18)中のRf<sub>31</sub>''は式(16)のRf<sub>31</sub>と同義であり、

式(19)中のRf<sub>32</sub>''およびRf<sub>33</sub>'は式(17)のRf<sub>32</sub>およびRf<sub>33</sub>と同義であり、

式(18)および(19)中のw<sub>1</sub>''およびw<sub>2</sub>''は式(16)および(17)のw<sub>1</sub>およびw<sub>2</sub>と同義であり、

w<sub>1</sub>''個のRf<sub>31</sub>''は、同一でも異なってもよく、w<sub>2</sub>''-1個のRf<sub>32</sub>''・Oは、同一でも異なってもよい。

【0055】

nは0～9の整数を表し、mは1～10の整数を表し、lは0～9の整数を表し、かつn+m+lは4～10の整数である。

【0056】

p、p'、r、r'、sおよびs'は同一でも異なってもよく、それぞれ、0～9の整数を表し、qは1～10の整数を表し、かつp+q+r+sおよびp'+q+r'+s'は同一でも異なってもよく、それぞれ、4～10の整数である。

50

## 【0057】

本発明におけるフッ素含有カリックスアレーン化合物（1）とは、カリックスアレーンを構成するフェノール性水酸基中、

（A）少なくとも1つは置換しておらず、

（B）少なくとも1つは1もしくは2以上のフルオロアルキレンオキシ基からなる基および／またはフッ化炭化水素基を含み、かつ総炭素数が10以上である基で置換されている化合物のことであり、本発明の特徴を有する特定のフッ素含有カリックスアレーン化合物（1）は分散剤および可溶化剤として有効である。

## 【0058】

本発明における「1もしくは2以上のフルオロアルキレンオキシ基からなる基および／またはフッ化炭化水素基を含み、かつ総炭素数が10以上である基」（以下、フッ素含有基という）とは、フッ化炭化水素基か、1もしくは2以上のフルオロアルキレンオキシ基からなる基のどちらか一方または両方が含まれ、かつ総炭素数が10以上である基である。当該フッ化炭化水素基とは、直鎖状、分岐鎖状または環状であり、飽和または不飽和である炭化水素基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されているフッ化炭化水素基を包含する。フッ化炭化水素基は、 $R_4$ 基の一部であり、その存在位置は特に限定はなく、末端でも末端以外でもどちらに位置していてもよい。フッ化炭化水素基の炭素数は、フッ素含有基の総炭素数が10以上となる数であればよい。

当該1もしくは2以上のフルオロアルキレンオキシ基からなる基としては、構成単位であるフルオロアルキレンオキシ基が、直鎖状または分岐鎖状であり、かつその炭素数および縮合度は、フッ素含有基の総炭素数が10以上となる数であればよい。尚、1もしくは2以上のフルオロアルキレンオキシ基からなる基としては、フルオロアルキレンオキシ基も包含される。

## 【0059】

本発明におけるフッ素含有カリックスアレーン化合物（1）の例としては、例えば、前記式（1）で示されるフッ素含有カリックスアレーン化合物（以下、フッ素含有カリックスアレーン化合物（1）ともいう）および前記式（2）で示されるフッ素含有カリックスアレーン化合物（以下、フッ素含有カリックスアレーン化合物（2）ともいう）が挙げられる。

## 【0060】

フッ素含有カリックスアレーン化合物（1）としては、例えば、

$m$ が1～ $(n+m+1)-1$ の整数であり、

$n+m+1$ が4、6または8であり、

$R_1$ および $R_3$ が水素原子であり、かつ

$R_2$ が置換基を有してもよい炭化水素基または置換基を有してもよいアリール基である態様が好ましい。

より好ましくは、上記態様における $R_2$ が炭素数1～6のアルキル基（例えば、イソプロピル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -オクチル、tert-ブチル基など）またはフェニル基である態様が挙げられる。

## 【0061】

フッ素含有カリックスアレーン化合物（2）としては、例えば

$q$ が1であり、

$s$ および $s'$ が1～2であり、

$p+q+r+s$ および $p'+q+r'+s'$ が4、6または8であり、

$R_1'$ および $R_3'$ が水素であり、かつ

$R_2'$ が置換基を有してもよい炭化水素基または置換基を有してもよいアリール基である態様が好ましい。

より好ましくは、上記態様における $R_2$ が炭素数1～6のアルキル基（例えば、イソプロピル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -オクチル、tert-ブチル基など）またはフェニル基である態様が挙げられる。

## 【0062】

以下に、本発明の特定のフッ素含有カリックスアレーン化合物(1)の製造方法を、フッ素含有カリックスアレーン化合物(1)およびフッ素含有カリックスアレーン化合物(2)を例にとって説明する。

フッ素含有カリックスアレーン化合物(1)

まず、カリックス(u)アレーンのフェノール性水酸基をフェノキシイオン化し、有機溶媒に溶解させる。フェノキシイオン化は通常塩基を用いて行う。原料として用いるカリックス(u)アレーンにおける記号uは、4~10の整数であり、カリックス(u)アレーンの具体例としては、4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン、4-tert-ブチルカリックス(6)アレーン、4-tert-ブチルカリックス(4)アレーンなどが挙げられ、中でも4-tert-ブチルカリックス(8)アレーンが好ましい。カリックス(u)アレーンは市販品を使用することも、公知の方法、例えばC. D. Gutscheら、「カリックスアレーン4: p-tert-ブチルフェノール由来のカリックスアレーンの合成、特徴および性質」(Calixarenes, 4. The synthesis, Characterization, and properties of Calixarenes from p-tert-butylphenol)、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ(Journal of American Chemical Society)、Vol. 103、No. 13、1981年、3782~3792頁に開示の方法に従って、または準じて製造することもできる。

## 【0063】

フェノキシイオン化で用いる有機溶媒は特に限定はなく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン(THF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)などを挙げることができ、中でもTHFが好ましい。有機溶媒の使用量は特に限定はないが、カリックス(u)アレーン1重量部に対して、通常5~100重量部、好ましくは10~50重量部である。

## 【0064】

フェノキシイオン化に用いる塩基としては、例えば、カリックス(u)アレーンをフェノキシイオン化できるものであれば特に限定はなく、例えばK、Naなどのアルカリ金属、KOH、NaOHなどのアルカリ金属水酸化物、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ などのアルカリ金属炭酸塩、NaHなどのアルカリ金属水素化物、アンモニア水、トリエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ などの有機アミン類が挙げられ、中でもNaH、トリエチルアミン、NaOH、KOHが好ましい。塩基の使用量は、通常カリックス(u)アレーンに対して、1~20モル当量、好ましくは2~10モル当量である。

## 【0065】

フェノキシイオン化は用いる溶媒によって異なるが、通常用いる溶媒の還流温度で行うのが好ましく、通常10分~48時間、好ましくは1時間~24時間で終了する。フェノキシイオン化終了後、生成物は濾過、濃縮、乾燥などの常法により単離精製することができ、単離精製することなく、そのまま次の工程に付すこともできる。

## 【0066】

次に、フェノキシイオン化により得られたカリックス(u1+u2)アレーン化合物のフェノキシイオンに、 $\text{R}_4$ 基を導入する。カリックス(u1+u2)アレーン化合物とは、フェノール性水酸基中、u1個がフェノキシイオン化されておらず、u2個がフェノキシイオン化されていることを意味し、u1+u2は4~10の整数である。

$\text{R}_4$ 基の導入に用いる試薬としては、カリックス(u1+u2)アレーン化合物のフェノキシイオンと反応できるものであれば特に限定はなく、反応性の観点から、 $\text{R}_4\text{Br}$ 、 $\text{R}$

$R_4$  Cl、 $R_4$  I などのハロゲン化物が好ましい。

#### 【0067】

$R_4$  基の導入は、例えばカリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物とハロゲン化物とを反応させることにより行うことができる。 $R_4$  基の導入は、通常溶媒中で行うが、 $R_4$  基の導入に用いる試薬は分子中に1もしくは2以上のフルオロアルキレンオキシ基からなる基および／またはフッ化炭化水素基を有するため、通常の溶媒、例えばフェノキシイオン化を行う際に用いる溶媒などで溶解できない可能性もあり、好ましくはフッ素系溶媒中で行う。

#### 【0068】

フッ素系溶媒としては、 $R_4$  基の導入に用いる試薬が溶解するものであれば特に限定はなく、例えば  $C_5H_2F_{10}$  などのフルオロカーボン類、 $C_4F_9OC_2H_5$  などのハイドロフルオロエーテル類、 $C_6H_4(CF_3)_2$  などの芳香族系フルオロカーボンなどが挙げられ、好ましくは  $C_5H_2F_{10}$ 、 $C_6H_4(CF_3)_2$  である。

その使用量は、カリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物（但し、フェノキシイオン化後、単離することなく、 $R_4$  化する場合、当該使用量はフェノキシイオン化で使用したカリックス ( $u$ ) アレーンから定量的に得られるカリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物の収量に基づく）1重量部に対して、通常5～500重量部であり、好ましくは10～200重量部である。 $C_2Cl_3F_3$  などのクロロフルオロカーボンは、溶解性の観点からは使用できるが、オゾン層破壊係数が大きく、環境破壊に繋がるため好ましくない。

#### 【0069】

ハロゲン化物の使用量は、カリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物（但し、フェノキシイオン化後、単離することなく、 $R_4$  化する場合、当該使用量はフェノキシイオン化で使用したカリックス ( $u$ ) アレーンから定量的に得られるカリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物の収量に基づく）1モルに対して、通常1～9モルであり、好ましくは1～6モルである。

$R_4$  基の導入は、通常反応に使用する溶媒の還流温度で行うのが好ましく、通常10分～48時間、好ましくは1時間～24時間で終了する。

#### 【0070】

ハロゲン化物の調製は  $R_4$  により適宜方法を選択する。

$R_4$  が式(3)の基であるハロゲン化物は、例えば、工業的に入手可能な、式： $HO-(CH_2)_{x_1}Rf_{1,1}$ （式中の各記号は前記[2]における定義と同一である）で表されるアルコールにハロゲン化試薬（例えば、 $PCl_3$ 、 $PBr_3$  など）を反応させることにより調製できる。

#### 【0071】

$R_4$  が式(4)の基であるハロゲン化物は、例えば、工業的に入手可能な、式： $HO-CO(CH_2)_{x_2}Rf_{1,2}$ （式中の各記号は前記[2]における定義と同一である）で表されるカルボン酸にハロゲン化試薬（例えば、塩化チオニルなどのハロゲン化チオニルなど）を反応させることにより調製できる。

#### 【0072】

$R_4$  が式(5)の基であるハロゲン化物は、例えば、工業的に入手可能な、式： $Rf_{1,3}(CH_2)_{x_3}OH$ （式中の各記号は前記[2]における定義と同一である）で表されるアルコールを塩基（例えば、 $NaH$  など）を用いて当該塩基との塩とし、これにジハロゲン化アルキル（例えば、 $BrR_6Br$ 、 $ClR_6Br$  など； $R_6$  は前記[2]における定義と同一である）やエピクロロヒドリンなどを反応させることにより調製できる。

#### 【0073】

$R_4$  が式(6)の基であるハロゲン化物は、例えば、ハロゲン化シクロトリホスファゼン（例えば、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンなど）に導入する基（ $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  および  $A_5$ ）に応じて、式： $A-H$  か、式： $A-Na$ （ここで、 $A$  は  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  および  $A_5$  と同義である）で表される化合物を選択し、ハロゲン化シクロトリホスファゼンと反応させることにより調製できる。

## 【0074】

$R_4$  が式 (6) の基であるフッ素含有カリックスアレーン化合物 (1) の製造方法において、式:  $A-H$  または式:  $A-Na$  (ここで、 $A$  は  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  および  $A_5$  と同義である) で表される化合物とシクロトリホスファゼン上のハロゲン原子との反応は、カリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物との反応前に行っているが、当該反応はカリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物との反応前後に分けて行うことも、後に行うこともできる。

## 【0075】

$R_4$  基の導入終了後、酢酸、希塩酸などの酸を添加して中和することにより、未反応のフェノキシオンをフェノールに戻すことができる。この中和処理を行わなければ、フェノキシオンが残り、フェノキシオン化反応で用いた塩基に相当するカチオンが対イオンとして残存する。

また、反応で生成するハロゲンのアルカリ金属塩や中和処理で生成する塩は反応液の濾過により除去することができる。得られた濾液から溶媒を留去し、フッ素含有カリックスアレーン化合物 (1) を溶解させるため、得られた残渣を上記フッ素系溶媒に溶解させ、濾過することにより、残渣から未反応物 (但し、1 もしくは 2 以上のフルオロアルキレンオキシ基からなる基および/またはフッ化炭化水素基を含まない) や副生成物を除去できる。

## 【0076】

フッ素含有カリックスアレーン化合物 (2)

まず、カリックス ( $u$ ) アレーンのフェノール性水酸基をフェノキシオン化し、有機溶媒に溶解させる。フェノキシオン化は通常塩基を用いて行う。

フェノキシオン化で用いる有機溶媒および塩基はフッ素含有カリックスアレーン化合物 (1) の製造で使用するものと同様なものが挙げられ、その使用量も同様の範囲内で行う。また、フェノキシオン化の反応条件も、フッ素含有カリックスアレーン化合物 (1) の場合と同様であればよい。

フェノキシオン化終了後、生成物は濾過、濃縮、乾燥などの常法により単離精製することができ、単離精製することなく、そのまま次の工程に付すこともできる。

## 【0077】

次に、カリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物のフェノキシオンに、 $R_4$  基および  $R_5$  基を導入する。 $R_4$  基および  $R_5$  基の導入は、別々に行うこともできるが、同時に行うのが効率的で好ましい。別々に行う場合、その導入順序は特に限定はない。 $R_4$  基および  $R_5$  基の導入は、通常溶媒中で行い、例えばフッ素含有カリックスアレーン化合物 (1) の製造におけるフェノキシオン化工程で用いた溶媒と同様のものが挙げられ、中でも THF が好ましい。溶媒の使用量は、カリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物 (但し、フェノキシオン化後、単離することなく、 $R_4$  化する場合、当該使用量はフェノキシオン化で使用したカリックス ( $u$ ) アレーンから定量的に得られるカリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物の収量に基づく) 1 重量部に対して、通常 5 ~ 500 重量部であり、好ましくは 10 ~ 200 重量部である。

## 【0078】

当該フッ素含有カリックスアレーン化合物への  $R_4$  基の導入は、フッ素含有カリックスアレーン化合物 (1) の製造における  $R_4$  基の導入と同様に行えばよい。 $R_5$  基の導入は、フェノキシオン化により得られたフッ素含有カリックスアレーン化合物のフェノキシオンと反応できる試薬を用いて行い、反応性の観点から、 $BrR_5Br$ 、 $ClR_5Cl$ 、 $IR_5I$  などのジハロゲン化物が好ましい。

## 【0079】

ジハロゲン化物の使用量は、カリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物 (但し、フェノキシオン化後、単離することなく、 $R_4$  化する場合、当該使用量は使用したカリックス ( $u$ ) アレーンから定量的に得られるカリックス ( $u_1 + u_2$ ) アレーン化合物の収量に基づく) 1 モルに対して、通常 0.5 ~ 4 モルであり、好ましくは 0.5 ~ 1 モルである。

R<sub>4</sub> 基および R<sub>5</sub> 基の導入は、用いる溶媒によって異なるが、通常室温～使用する溶媒の還流温度の範囲で行うのが好ましく、通常 10 分～48 時間、好ましくは 1 時間～24 時間で終了する。

#### 【0080】

ジハロゲン化物の調製は R<sub>5</sub> により適宜方法を選択する。

例えば、R<sub>5</sub> が式 (7) の基であるジハロゲン化物は、工業的に入手可能な、式： $\text{HO}-(\text{CH}_2)_{y_1}\text{Rf}_{2,1}(\text{CH}_2)_{y_2}-\text{OH}$  (式中の各記号は前記 [2] における定義と同一である) で表されるグリコールに  $\text{PCl}_3$  や  $\text{PBr}_3$  等のハロゲン化試薬を反応させることにより調製できる。

#### 【0081】

R<sub>5</sub> が式 (8) の基であるジハロゲン化物は、工業的に入手可能な、式： $\text{HOOCO-Rf}_{2,2}-\text{COOH}$  (式中の記号は前記 [2] における定義と同一である) で表されるジカルボン酸にハロゲン化チオニル等 (例えば、塩化チオニルなど) のハロゲン化試薬を反応させることにより調製できる。

#### 【0082】

R<sub>5</sub> が式 (9) の基であるジハロゲン化物は、工業的に入手可能な、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_{y_1}\cdot\text{Rf}_{2,3}(\text{CH}_2)_{y_2}\cdot\text{OH}$  (式中の各記号は前記 [2] における定義と同一である) で表されるグリコールを  $\text{NaH}$  などの塩基でジ塩基性塩 (例えば、 $\text{NaO}(\text{CH}_2)_{y_1}\cdot\text{Rf}_{2,3}(\text{CH}_2)_{y_2}\cdot\text{ONa}$  など) とし、これに  $\text{BrR}_7\text{Br}$ 、 $\text{ClR}_7\text{Br}$  (式中の R<sub>7</sub> は前記 R<sub>7,1</sub> および R<sub>7,2</sub> と同義である) などのジハロゲン化アルキルやエピクロルヒドリンなどを反応させることにより調製できる。

#### 【0083】

R<sub>5</sub> が式 (10) の基であるジハロゲン化物は、式： $\text{HO}(\text{CH}_2)_{y_1}\cdot\cdot\cdot\text{Rf}_{2,4}(\text{CH}_2)_{y_2}\cdot\cdot\cdot\text{OH}$  (式中の各記号は前記 [2] における定義と同一である) で表されるグリコール 1 モルに対して、ハロゲン化シクロトリホスファゼン (例えば、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンなど) 2 モルを反応させ、次に、導入する基 (B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>、B<sub>1</sub>'、B<sub>2</sub>'、B<sub>3</sub>' および B<sub>4</sub>') に応じて B-H か B-Na (式中の B は B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>、B<sub>1</sub>'、B<sub>2</sub>'、B<sub>3</sub>' および B<sub>4</sub>' と同義) を選択して反応させることにより調製できる。

尚、フッ素含有カリックスアレーン化合物 (2) は、フッ素含有カリックスアレーン化合物 (1) を製造する際の副生物として生成する場合もある。

#### 【0084】

R<sub>4</sub> 基および R<sub>5</sub> 基の導入終了後、フッ素含有カリックスアレーン化合物 (1) の場合と同様に中和処理を行う。

また、反応で生成するハロゲンのアルカリ金属塩や中和処理で生成する塩は反応液の濾過により除去することができる。

#### 【0085】

本発明のフッ素含有カリックスアレーン化合物 (1) は、特に、炭素系材料をフッ素系マトリクスに分散または溶解させる際に非常に有用である。本発明における炭素系材料とは、炭素原子のみで構成される物質であり、例えば、カーボンナノチューブ (単層および多層を含む)、グラファイト、炭素繊維、非晶質カーボン、フラーレン (例えば、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> など) が挙げられ、本発明のフッ素含有カリックスアレーン化合物 (1) は炭素繊維、フラーレンにより好ましく適用できる。フッ素系マトリクスとは、上記炭素系材料が分散される、主にフッ化炭素を含有する有機物で構成された液状または固体状の分散媒であり、例えば、フッ化炭素鎖を含有する溶媒や潤滑剤が挙げられる。

#### 【0086】

本発明の炭素系複合物の製造方法としては、炭素系材料にカリックスアレーン化合物 (1) を添加してヘンシェルミキサーなどの高速ミキサーで攪拌混合する乾式処理法、カリックスアレーン化合物 (1) を溶媒に溶解後、これに炭素系材料を添加混合し、濾過または溶媒留去をする湿式処理法などが挙げられ、中でも湿式処理法は均一に複合化するのが容

10

20

30

40

50

易であるため、炭素系材料が非常に小さいことから湿式処理法がより適している。湿式処理法で用いる溶媒としては、フッ素含有カリックスアレーン化合物（I）が溶解するものであれば特に限定されなく、上記フッ素系溶媒が挙げられる。湿式処理法における混合には、攪拌羽根の他に、ボールミルやサンドミルなど混合メディアを利用したミキサーなども使用でき、処理効率を上げる目的で熱や超音波などをかけても何ら差し支えない。

#### 【0087】

フラーレンとフッ素含有カリックスアレーン化合物（I）との複合化は、好適には、例えば、フラーレンをトルエンやジクロロベンゼンなどの溶媒に溶解し、これに事前にフッ素系溶媒に溶解したフッ素含有カリックスアレーン化合物（I）を添加し、溶媒を留去することにより行うことができる。フラーレンを当該方法で複合化することにより、複合化していないフラーレンでは溶解しないようなフッ素系溶媒に溶解できるようになる。

10

#### 【0088】

尚、本発明のフッ素含有カリックスアレーン化合物（I）は、分散剤、可溶化剤、および潤滑剤に有用である。

#### 【0089】

本発明により得られる効果は以下の機構で発現するものと考えられる。

本発明のフッ素含有カリックスアレーン化合物（I）のカリックスアレーン骨格は、多数のベンゼン環が環状に結合した構造で、同様にベンゼン環が縮合した構造を有する炭素系材料に対して、 $\pi-\pi$ 相互作用により親和性が大きい。特にフラーレンは、カリックスアレーンの環状構造の内部に収まる大きさであるため、フラーレン分子1個がフッ素含有カリックスアレーン化合物（I）1個に包接され、分子レベルで複合化される。

20

一方、本発明のフッ素含有カリックスアレーン化合物（I）はフッ素系マトリクスに親和性のあるフッ化炭素鎖を有するので、本発明の炭素系複合物はフッ素系マトリクスに対する親和性が向上する。これにより、本発明の炭素系複合物の溶解性や分散性が向上すると考えられる。

#### 【0090】

##### 【実施例】

次に、本発明について、その内容を実施例および比較例を挙げて詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではなく、本発明の内容をより明確に示すために記載されたものである。以下の実施例および比較例における「部」とは「重量部」のことである。

30

尚、溶媒として使用しているバートレルXFは $C_5H_2F_{10}$ のことであり、SR-ソルベントはヘキサフルオロキシレン（ $(CF_3)_2C_6H_4$ ）のことである。

##### （実施例1）

フラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液（0.58部、和光純薬工業製）を採取し、THF（純正化学製）を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF（8.87部）を加えた。フッ素系アルコール（ $F_3C-(C_3F_6O)_k(CF_2)_2CH_2OH$ 、2.50部、ダイキン工業製、デムナムSA-1、平均分子量約2300）を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけてフッ素系アルコールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをバートレルXF（7.90部、フロロカーボン系洗浄剤、三井・デュポンフロロケミカル製）およびSR-ソルベント（1.38部、エフトロン製）を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

40

#### 【0091】

別のフラスコ内で、ヘキサクロシクロトリホスファゼン（0.34部、大塚化学製）をTHF（8.87部）中に溶解させた。上記のフッ素系アルコールと水素化ナトリウムとの反応物を、反応溶媒ごと滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをバートレルXF（31.60部）およびSR-ソルベント（13.80部）を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

50

## 【0092】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.62部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(8.87部)を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、あらかじめビーカー内でTHF(13.31部)中に分散させた4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン(1.00部、川口薬品製)を、攪拌させながら15分かけて加え、ビーカーをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。還流終了後、放冷し、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(17.74部)を加えた。

## 【0093】

前述のフッ素系アルコールとヘキサクロシクロトリホスファゼンとの反応物を、溶媒ごと滴下ロートに採取し、上記の4-tert-ブチルカリックス(8)アレーンと水素化ナトリウムとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(15.80部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

## 【0094】

桐山ロートとろ紙(N<sub>o</sub>. 5C)を用いて、上記反応物中の過剰の水素化ナトリウムを取り除いた後、ろ液に酢酸(純正化学製)を加え中和を行った。その後、析出物を、桐山ロートとろ紙(N<sub>o</sub>. 5C)を用いて除去し、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去した。残留物にパートレルXFとSR-ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙(N<sub>o</sub>. 5C)を用いてろ別後、ろ液をシリンジフィルター(0.2 μm)に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去、減圧乾燥(120℃、8時間)して化合物(1)を収率95%以上で得た。

## 【0095】

得られた化合物(1)の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

原料(フッ素系アルコール)中のC-OH由来の1050 cm<sup>-1</sup>付近のピークの低波数(1000 cm<sup>-1</sup>)側へのシフト、およびヒドロキシ基由来の3200 cm<sup>-1</sup>のピーク強度の若干の減少。

## 【0096】

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物(1)は主に、上記式(1)において、R<sub>1</sub>が水素原子であり、R<sub>2</sub>がtert-ブチル基であり、R<sub>3</sub>が水素原子であり、R<sub>4</sub>がA<sub>1</sub>~A<sub>5</sub>のうちいずれか1つがF<sub>3</sub>C-(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>k</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-(平均k値=12.7)であり、それ以外は塩素原子である式(6)の基であり、mが1であり、nがほぼ0であり、lが約7であり、かつn+m+lが8である、上記式(1)で表される構造を有するといえる。

## 【0097】

## (実施例2)

フラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.58部、和光純薬工業製)を採取し、THF(純正化学製)を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(8.87部)を加えた。フッ素系アルコールF(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>k</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(2.50部、ダイキン工業製、デムナムSA-1、平均分子量約2300)を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけてフッ素系アルコールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(7.90部、三井・デュポンフロロケミカル製)およびSR-ソルベント(13.80部、エフトロン製)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

## 【0098】

別のフラスコ内で、ヘキサクロシクロトリホスファゼン(0.34部、大塚化学製)をTHF(8.87部)中に溶解させた。上記のフッ素系アルコールと水素化ナトリウムとの反応物を、反応溶媒ごと滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(



31.60部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

#### 【0099】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.62部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(8.87部)を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、あらかじめビーカー内でTHF(13.31部)中に分散させた4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン(1.00部、川口薬品製)を、攪拌させながら15分かけて加え、ビーカーをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。還流終了後、放冷し、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(17.74部)を加えた。

10

#### 【0100】

前述のフッ素系アルコールとヘキサクロシクロトリホスファゼンとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、上記の4-tert-ブチルカリックス(8)アレーンと水素化ナトリウムとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをバートレルXF(8.87部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

#### 【0101】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(2.89部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(8.87部)を加えた。 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾール(0.78部、東京化成工業製)を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけて $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。

20

#### 【0102】

上記の $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールと水素化ナトリウムとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、前述の4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン、ヘキサクロシクロトリホスファゼンおよびフッ素系アルコールの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF(17.74部)を用いて洗い込み、その後混合溶媒中で3時間還流を行った。

#### 【0103】

桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて、上記反応物中の過剰の水素化ナトリウムを取り除いた後、ろ液に酢酸(純正化学製)を加え中和を行った。その後、析出物を、桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて除去し、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去した。残留物にバートレルXFとSR-ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いてろ別後、ろ液をシリンジフィルター(0.2  $\mu$ m)に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去、減圧乾燥(140℃、8時間)して化合物(2)を収率95%以上で得た。

30

#### 【0104】

得られた化合物(2)の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

40

原料(フッ素系アルコール)中のC-OH由来の1050  $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの低波数(1000  $\text{cm}^{-1}$ )側へのシフト、およびヒドロキシ基由来の3200  $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度の減少。

#### 【0105】

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物(2)は主に、上記式(1)において、 $R_1$ が水素原子であり、 $R_2$ がtert-ブチル基であり、 $R_3$ が水素原子であり、 $R_4$ が $A_1 \sim A_5$ のうちいずれか1つが $F_3C-(C_3F_6O)_k(CF_2)_2CH_2O-$ (平均k値=12.7)であり、それ以外は3-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロメチル)フェノキシ基である式(6)の基であり、mが1であり、nがほぼ0であり、lが約7であり、かつ $n+m+l$ が8である、上記式(1)で表される構造を有するといえる。

50

## 【0106】

## (実施例3)

フラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.58部、和光純薬工業製)を採取し、THF(純正化学製)を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(8.87部)を加えた。フッ素系アルコールF(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>k</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(2.50部、ダイキン工業製、デムナムSA-1、平均分子量約2300)を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔を備え付け、攪拌させながら15分かけてフッ素系アルコールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをバートレルXF(7.90部、三井・デュポンフロロケミカル製)およびSR-ソルベント(13.80部、エフトロン製)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

10

## 【0107】

別のフラスコ内で、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン(0.34部、大塚化学製)をTHF(8.87部)中に溶解させた。上記のフッ素系アルコールと水素化ナトリウムとの反応物を、反応溶媒ごと滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをバートレルXF(31.60部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

## 【0108】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.58部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(4.44部)を加えた。 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾール(0.16部、東京化成工業製)を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけて $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。

20

## 【0109】

上記の $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールと水素化ナトリウムとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、前述のフッ素系アルコールとヘキサクロロシクロトリホスファゼンとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF(8.87部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

30

## 【0110】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.62部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(8.87部)を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、あらかじめビーカー内でTHF中に分散させた4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン(1.00部、川口薬品製)を、攪拌させながら15分かけて加え、ビーカーをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。還流終了後、放冷し、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(17.74部)を加えた。

## 【0111】

前述のフッ素系アルコール、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンおよび $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、上記の4-tert-ブチルカリックス(8)アレーンと水素化ナトリウムとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをバートレルXF(15.80部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

40

## 【0112】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(2.31部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(4.44部)を加えた。 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾール(0.62部)を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけて $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -

50

リフルオロ- $\alpha$ -クレゾールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF（4.44部）を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。

【0113】

上記の $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリフルオロ- $\alpha$ -クレゾールと水素化ナトリウムとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、前述のフッ素系アルコール、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン、 $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリフルオロ- $\alpha$ -クレゾールおよび4-tert-ブチルカリックス（8）アレーンの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF（8.87部）を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

【0114】

10

桐山ロートとろ紙（No. 5C）を用いて、上記反応物中の過剰の水素化ナトリウムを取り除いた後、ろ液に酢酸（純正化学製）を加え中和を行った。その後、析出物を、桐山ロートとろ紙（No. 5C）を用いて除去し、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去した。残留物にバートレルXFとSR-ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙（No. 5C）を用いてろ別後、ろ液をシリンジフィルター（0.2  $\mu$ m）に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去、減圧乾燥（140℃、8時間）して化合物（3）を収率95%以上で得た。

【0115】

得られた化合物（3）の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

20

原料（フッ素系アルコール）中のC-OH由来の1050  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークの低波数（1000  $\text{cm}^{-1}$ ）側へのシフト、およびヒドロキシ基由来の3200  $\text{cm}^{-1}$  のピーク強度の若干の減少。

【0116】

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物（3）は主に、上記式（1）において、 $R_1$  が水素原子であり、 $R_2$  がtert-ブチル基であり、 $R_3$  が水素原子であり、 $R_4$  が $A_1 \sim A_5$ のうちいずれか1つが $F_3C-(C_3F_6O)_k(CF_2)_2CH_2O-$ （平均 $k$ 値=12.7）であり、それ以外は3-（ $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリフルオロメチル）フェノキシ基である式（6）の基であり、 $m$ が1であり、 $n$ がほぼ0であり、 $l$ が約7であり、かつ $n+m+l$ が8である、上記式（1）で表される構造を有しており、化合物（2）とほぼ同一化合物である。

30

【0117】

（実施例4）

フラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液（0.31部、和光純薬工業製）を採取し、THF（純正化学製）を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF（8.87部）を加えた。フッ素系アルコール $F(C_3F_6O)_k(CF_2)_2CH_2OH$ （1.97部、ダイキン工業製、デムナムSA-1、平均分子量約2300）を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけてフッ素系アルコールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをバートレルXF（7.90部、三井・デュボン フロロケミカル製）およびSR-ソルベント（13.80部、エフトロン製）を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

40

【0118】

別のフラスコ内で、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン（0.13部、大塚化学製）をTHF（8.87部）中に溶解させた。上記のフッ素系アルコールと水素化ナトリウムとの反応物を、反応溶媒ごと滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをバートレルXF（31.60部）およびSR-ソルベント（27.60部）を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

【0119】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液（0.31部）を採取し、TH

50

Fを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF（8.87部）を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、あらかじめビーカー内でTHF（13.31部）中に分散させた4-tert-ブチルカリックス（8）アレーン（0.50部、川口薬品製）を、攪拌させながら15分かけて加え、ビーカーをTHF（4.44部）を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。還流終了後、放冷し、フラスコ内に反応溶媒としてTHF（17.74部）を加えた。

#### 【0120】

前述のフッ素系アルコールとヘキサクロシクロトリホスファゼンとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、上記の4-tert-ブチルカリックス（8）アレーンと水素化ナトリウムとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF（31.60部）およびSR-ソルベント（27.60部）を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

#### 【0121】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液（0.46部）を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF（4.44部）を加えた。 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾール（0.19部、東京化成工業製）を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけて $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF（4.44部）を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。

#### 【0122】

上記の $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールと水素化ナトリウムとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、前述の4-tert-ブチルカリックス（8）アレーン、ヘキサクロシクロトリホスファゼンおよびフッ素系アルコールの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF（8.87部）を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

#### 【0123】

桐山ロートとろ紙（No. 5C）を用いて、上記反応物中の過剰の水素化ナトリウムを取り除いた後、ろ液に酢酸（純正化学製）を加え中和を行った。その後、析出物を、桐山ロートとろ紙（No. 5C）を用いて除去し、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去した。残留物にパートレルXFとSR-ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙（No. 5C）を用いてろ別後、ろ液をシリンジフィルター（0.2  $\mu$ m）に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去、減圧乾燥（140℃、8時間）して化合物（4）を収率95%以上で得た。

#### 【0124】

得られた化合物（4）の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

原料（フッ素系アルコール）中のC-OH由来の1050  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークの低波数（1000  $\text{cm}^{-1}$ ）側へのシフト、および

ヒドロキシ基由来の3200  $\text{cm}^{-1}$  のピーク強度の若干の減少。

#### 【0125】

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物（4）は主に、上記式（1）において、 $R_1$  が水素原子であり、 $R_2$  がtert-ブチル基であり、 $R_3$  が水素原子であり、 $R_4$  が $A_1 \sim A_5$ のうちいずれか2つが $F_3C-(C_3F_6O)_k(CF_2)_2CH_2O-$ （平均k値=12.7）であり、それ以外は3-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロメチル)フェノキシ基である式（6）の基であり、mが1であり、nがほぼ0であり、lが約7であり、かつ $n+m+l$ が8である、上記式（1）で表される構造を有するといえる。

#### 【0126】

##### （実施例5）

フラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液（0.62部、和光純薬工業製）を採取し、THF（純正化学製）を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてT

H F ( 8 . 8 7 部 ) を加えた。フッ素系アルコール  $F(C_3F_6O)_k(CF_2)_2CH_2OH$  ( 3 . 9 5 部、ダイキン工業製、デムナム S A - 1、平均分子量約 2 3 0 0 ) を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら 1 5 分かけてフッ素系アルコールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレル X F ( 2 3 . 7 0 部、三井・デュポン フロロケミカル製 ) および S R - ソルベント ( 2 0 . 7 0 部、エフトロン製 ) を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で 3 時間還流を行った。

【 0 1 2 7 】

別のフラスコ内で、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン ( 0 . 5 4 部、大塚化学製 ) を T H F ( 8 . 8 7 部 ) 中に溶解させた。上記のフッ素系アルコールと水素化ナトリウムとの反応物を反応溶媒ごと滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら 5 分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレル X F ( 1 5 . 8 0 部 ) および S R - ソルベント ( 1 3 . 8 0 部 ) を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で 3 時間還流を行った。

【 0 1 2 8 】

別のフラスコ内に 6 0 % 水素化ナトリウム-オイル分散液 ( 0 . 3 1 部 ) を採取し、T H F を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒として T H F を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、あらかじめビーカー内で T H F ( 8 . 8 7 部 ) 中に分散させた 4 - t e r t - ブチルカリックス ( 8 ) アレーン ( 0 . 5 0 部、川口薬品製 ) を、攪拌させながら 1 5 分かけて加え、ビーカーを T H F ( 4 . 4 4 部 ) を用いて洗い込み、次いで 3 時間還流を行った。還流終了後、放冷し、フラスコ内に反応溶媒として T H F ( 4 4 . 3 5 部 ) を加えた。

【 0 1 2 9 】

前述のフッ素系アルコールとヘキサクロロシクロトリホスファゼンとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、上記の 4 - t e r t - ブチルカリックス ( 8 ) アレーンと水素化ナトリウムとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら 5 分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレル X F ( 1 5 . 8 0 部 ) および S R - ソルベント ( 1 3 . 8 0 部 ) を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で 3 時間還流を行った。

【 0 1 3 0 】

桐山ロートとろ紙 ( N o . 5 C ) を用いて、上記反応物中の過剰の水素化ナトリウムを取り除いた後、ろ液に酢酸 ( 純正化学製 ) を加え中和を行った。その後、析出物を、桐山ロートとろ紙 ( N o . 5 C ) を用いて除去し、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去した。残留物にパートレル X F と S R - ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙 ( N o . 5 C ) を用いてろ別後、ろ液をシリンジフィルター ( 0 . 2  $\mu$  m ) に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去、減圧乾燥 ( 1 2 0  $^{\circ}$  C、8 時間 ) して化合物 ( 5 ) を収率 9 5 % 以上で得た。

【 0 1 3 1 】

得られた化合物 ( 5 ) の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

原料 ( フッ素系アルコール ) 中の C - O H 由来の  $1050\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの低波数 (  $1000\text{ cm}^{-1}$  ) 側へのシフト、および

ヒドロキシ基由来の  $3200\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度の若干の減少。

【 0 1 3 2 】

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物 ( 5 ) は主に、上記式 ( 1 ) において、 $R_1$  が水素原子であり、 $R_2$  が t e r t - ブチル基であり、 $R_3$  が水素原子であり、 $R_4$  が  $A_1 \sim A_5$  のうちいずれか 1 つが  $F_3C - (C_3F_6O)_k(CF_2)_2CH_2O -$  ( 平均  $k$  値 = 1 2 . 7 ) であり、それ以外は塩素原子である式 ( 6 ) の基であり、 $m$  が 4 であり、 $n$  がほぼ 0 であり、 $l$  が約 4 であり、かつ  $n + m + l$  が 8 である、上記式 ( 1 ) で表される構造を有するといえる。

【 0 1 3 3 】

( 実施例 6 )

10

20

30

40

50

フラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(和光純薬工業製)(0.15部)を採取し、THF(純正化学製)を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(4.44部)を加えた。フッ素系アルコールF(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>k</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(0.99部、ダイキン工業製、デムナムSA-1、平均分子量約2300)を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけてフッ素系アルコールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(7.90部、三井・デュポン フロロケミカル製)およびSR-ソルベント(6.90部、エフトロン製)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

【0134】

別のフラスコ内で、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン(0.13部、大塚化学製)をTHF(8.87部)中に溶解させた。上記のフッ素系アルコールと水素化ナトリウムとの反応物を反応溶媒ごと滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(15.80部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

【0135】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.31部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(4.44部)を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、あらかじめビーカー内でTHF(8.87部)中に分散させた4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン(0.50部、川口薬品製)を、攪拌させながら10分かけて加え、ビーカーをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。還流終了後、放冷し、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(35.48部)を加えた。

【0136】

前述のフッ素系アルコールとヘキサクロロシクロトリホスファゼンとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、上記の4-tert-ブチルカリックス(8)アレーンと水素化ナトリウムとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(31.60部)およびSR-ソルベント(27.60部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

【0137】

フラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.15部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(4.44部)を加えた。フッ素系アルコールF(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>k</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(0.99部、ダイキン工業製、デムナムSA-1、平均分子量約2300)を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけてフッ素系アルコールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(7.90部)およびSR-ソルベント(6.90部)を用いて洗い込み、混合溶媒中で3時間還流を行った。

【0138】

上記のフッ素系アルコールと水素化ナトリウムとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、前述の4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンおよびフッ素系アルコールの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(15.80部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗い込み、混合溶媒中で3時間還流を行った。

【0139】

桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて、上記反応物中の過剰の水素化ナトリウムを取り除いた後、ろ液に酢酸(純正化学製)を加え中和を行った。その後、析出物を、桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて除去し、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去した。残留物にパートレルXFとSR-ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いてろ別後、ろ液をシリンジフィルター(0.2 μ

10

20

30

40

50

m)に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去、減圧乾燥(120℃、8時間)して化合物(6)を収率95%以上で得た。

#### 【0140】

得られた化合物(6)の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

原料(フッ素系アルコール)中のC-OH由来の $1050\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの低波数( $1000\text{ cm}^{-1}$ )側へのシフト、およびヒドロキシ基由来の $3200\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度の若干の減少。

#### 【0141】

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物(6)は主に、上記式(1)において、 $R_1$ が水素原子であり、 $R_2$ がtert-ブチル基であり、 $R_3$ が水素原子であり、 $R_4$ が $A_1 \sim A_5$ のうちいずれか2つが $F_3C-(C_3F_6O)_k(CF_2)_2CH_2O-$ (平均 $k$ 値=12.7)であり、それ以外は塩素原子である式(6)の基であり、 $m$ が1であり、 $n$ がほぼ0であり、 $l$ が約7であり、かつ $n+m+l$ が8である、上記式(1)で表される構造を有するといえる。

#### 【0142】

##### (実施例7)

フラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.62部、和光純薬工業製)を採取し、THF(純正化学製)を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(4.44部)を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、あらかじめビーカー内でTHF(17.74部)中に分散させた4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン(1.00部、川口薬品製)を、攪拌させながら15分かけて加え、ビーカーをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。

#### 【0143】

ヘキサクロロシクロトリホスファゼン(0.27部、大塚化学製)をTHF(4.44部)中に溶解させたものを滴下ロートに採取し、上記フラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。

#### 【0144】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.31部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(8.87部)を加えた。フッ素系アルコール $F(C_3F_6O)_k(CF_2)_2CH_2OH$ (1.97部、ダイキン工業製、デムナムSA-1、平均分子量約2300)を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけてフッ素系アルコールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(15.80部、三井・デュポンフロロケミカル製)およびSR-ソルベント(13.80部、エフトロン製)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

#### 【0145】

上記のフッ素系アルコールと水素化ナトリウムとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、前述の4-tert-ブチルカリックス(8)アレーンとヘキサクロロシクロトリホスファゼンとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(15.80部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

#### 【0146】

桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて、反応物中の過剰の水素化ナトリウムを取り除いた後、ろ液に酢酸(純正化学製)を加え中和を行った。その後、析出物を桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて除去し、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去した。残留物にパートレルXFとSR-ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いてろ別後、ろ液をシリンジフィルター(0.2μm)に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレータ

ーにより除去、減圧乾燥（140℃、8時間）して化合物（7）を収率95%以上で得た。

【0147】

得られた化合物（7）の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

原料（フッ素系アルコール）中のC—OH由来の1050 cm<sup>-1</sup>付近のピークの低波数（1000 cm<sup>-1</sup>）側へのシフト、および

ヒドロキシ基由来の3200 cm<sup>-1</sup>のピーク強度の若干の減少。

【0148】

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物（7）は主に、上記式（1）において、R<sub>1</sub>が水素原子であり、R<sub>2</sub>がtert-ブチル基であり、R<sub>3</sub>が水素原子であり、R<sub>4</sub>がA<sub>1</sub>～A<sub>5</sub>のうちいずれか1つがF<sub>3</sub>C—(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>k</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O—（平均k値=12.7）であり、それ以外は塩素原子である式（6）の基であり、mが1であり、nがほぼ0であり、lが約7であり、かつn+m+lが8である、上記式（1）で表される構造を有しており、化合物（1）とほぼ同一化合物である。

【0149】

（実施例8）

フラスコ内に60%水素化ナトリウム—オイル分散液（0.46部、和光純薬工業製）を採取し、THF（純正化学製）を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF（8.87部）を加えた。フッ素系ジオールH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>k1</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>k2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH（0.85部、AUSIMONT製、FOMBLIN Z-DOL、平均分子量約2200）を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけてフッ素系ジオールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF（7.90部、三井・デュポンフロロケミカル製）およびSR—ソルベント（13.80部、エフトロン製）を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

【0150】

別のフラスコ内で、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン（0.54部、大塚化学製）をTHF（8.87部）中に溶解させた。上記のフッ素系ジオールと水素化ナトリウムとの反応物を、反応溶媒ごと滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF（15.80部）およびSR—ソルベント（13.80部）を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

【0151】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム—オイル分散液（0.62部）を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF（4.44部）を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、あらかじめビーカー内でTHF（17.74部）中に分散させた4-tert-ブチルカリックス（8）アレーン（1.00部、川口薬品製）を、攪拌させながら15分かけて加え、ビーカーをTHF（4.44部）を用いて洗い込み、その後3時間還流を行った。還流終了後、放冷し、フラスコ内に反応溶媒としてTHF（26.61部）を加えた。

【0152】

前述のフッ素系ジオールとヘキサクロロシクロトリホスファゼンとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、上記の4-tert-ブチルカリックス（8）アレーンと水素化ナトリウムとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF（15.80部）およびSR—ソルベント（13.80部）を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

【0153】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム—オイル分散液（2.77部）を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF（4.44部）を加えた。α, α, α—トリフルオロ—m—クレゾール（東京化成工業製）（1.12部）を滴下



ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら10分かけて $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロ- $m$ -クレゾールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF(8.87部)を用いて洗い込み、その後3時間還流を行った。

#### 【0154】

上記の $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロ- $m$ -クレゾールと水素化ナトリウムとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、前述の4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン、ヘキサクロシクロトリホスファゼンおよびフッ素系ジオールの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF(8.87部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

#### 【0155】

桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて、上記反応物中の過剰の水素化ナトリウムを取り除いた後、ろ液に酢酸(純正化学製)を加え中和を行った。その後、析出物を、桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて除去し、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去した。残留物にバートレルXFとSR-ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いてろ別後、ろ液をシリンジフィルター(0.2 $\mu$ m)に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去、減圧乾燥(140℃、8時間)して化合物(8)を収率95%以上で得た。

#### 【0156】

得られた化合物(8)の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

原料(フッ素系アルコール)中のC-OH由来の1050 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの低波数(1000 $\text{cm}^{-1}$ )側へのシフト、および

ヒドロキシ基由来の3200 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度の若干の減少。

#### 【0157】

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物(8)は主に、上記式(2)において、 $R_1'$ が水素原子であり、 $R_2'$ がtert-ブチル基であり、 $R_3'$ が水素原子であり、 $R_5$ が $B_1 \sim B_4$ および $B_1' \sim B_4'$ が3-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロメチル)フェノキシ基であり、 $y_1''$ が1であり、 $y_2''$ が1であり、かつ $R_{f24}$ が $-F_2CO-(C_2F_4O)_{k1}(CF_2O)_{k2}CF_2-$ である式(10)の基であり、 $q$ が1であり、 $s$ および $s'$ が0であり、 $p$ および $p'$ がほぼ0であり、 $r$ および $r'$ が約7であり、 $p+q+r+s$ が8であり、 $p'+q+r'+s'$ が8である、上記式(2)で表される構造を有するといえる。

#### 【0158】

##### (実施例9)

フラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.46部、和光純薬工業製)を採取し、THF(純正化学製)を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(8.87部)を加えた。フッ素系ジオール $HOCH_2CF_2O(C_2F_4O)_{k1}(CF_2O)_{k2}CF_2CH_2OH$ (0.85部、AUSIMONT製、FOMBLIN Z-DOL、平均分子量約2200)を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけてフッ素系ジオールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをバートレルXF(7.90部、三井・デュポンフロロケミカル製)およびSR-ソルベント(13.80部、エフトロン製)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

#### 【0159】

別のフラスコ内で、ヘキサクロシクロトリホスファゼン(0.54部、大塚化学製)をTHF(8.87部)中に溶解させた。上記のフッ素系ジオールと水素化ナトリウムとの反応物を、反応溶媒ごと滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをバートレルXF(15.80部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

## 【0160】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.62部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(4.44部)を加えた。 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾール(0.25部、東京化成工業製)を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけて $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。

## 【0161】

上記の $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールと水素化ナトリウムとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、前述のフッ素系ジオールとヘキサクロシクロトリホスファゼンとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF(8.87部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

10

## 【0162】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.62部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(4.44部)を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、あらかじめビーカー内でTHF(17.74部)中に分散させた4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン(1.00部、川口薬品製)を、攪拌させながら15分かけて加え、ビーカーをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。還流終了後、放冷し、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(17.74部)を加えた。

20

## 【0163】

前述のフッ素系ジオール、ヘキサクロシクロトリホスファゼンおよび $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールの反応物を、滴下ロートに溶媒ごと採取し、上記の4-tert-ブチルカリックス(8)アレーンと水素化ナトリウムとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(15.80部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

## 【0164】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(2.16部)を採取し、THFを用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(4.44部)を加えた。 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾール(0.87部)を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら15分かけて $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。

30

## 【0165】

上記の $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールと水素化ナトリウムとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、前述のフッ素系ジオールとヘキサクロシクロトリホスファゼン、 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-m-クレゾールおよび4-tert-ブチルカリックス(8)アレーンの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら5分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

40

## 【0166】

桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて、上記反応物中の過剰の水素化ナトリウムを取り除いた後、ろ液に酢酸(純正化学製)を加え中和を行った。その後、析出物を、桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて除去し、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去した。残留物にパートレルXFとSR-ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いてろ別後、ろ液をシリンジフィルター(0.2  $\mu$ m)に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去、減圧乾燥(140℃、8時間)して化合物(9)を収率95%以上

50

で得た。

#### 【0167】

得られた化合物(9)の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

原料(フッ素系アルコール)中のC—OH由来の $1050\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの低波数( $1000\text{ cm}^{-1}$ )側へのシフト、およびヒドロキシ基由来の $3200\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度の若干の減少。

#### 【0168】

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物(9)は主に、上記式(2)において、 $R_1'$ が水素原子であり、 $R_2'$ がtert-ブチル基であり、 $R_3'$ が水素原子であり、 $R_5$ が $B_1 \sim B_4$ および $B_1' \sim B_4'$ が3-( $\alpha, \alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロメチル)フェノキシ基であり、 $y_1'$ が1であり、 $y_2'$ が1であり、かつ $R_{f24}$ が $-F_2CO-(C_2F_4O)_{k1}(CF_2O)_{k2}CF_2-$ である式(10)の基であり、 $q$ が1であり、 $s$ および $s'$ が0であり、 $p$ および $p'$ がほぼ0であり、 $r$ および $r'$ が約7であり、 $p+q+r+s$ が8であり、 $p'+q+r'+s'$ が8である、上記式(2)で表される構造を有しており、化合物(8)とほぼ同一化合物である。

#### 【0169】

##### (実施例10)

攪拌子を入れたフラスコ内に、三臭化リン(0.09部、和光純薬工業製)を採取した。フッ素系アルコール $F(C_3F_6O)_k(CF_2)_2CH_2OH$ (1.97部、ダイキン工業製、デムナムSA-1、平均分子量約2300)を滴下ロートに採取し、塩化カルシウム管とともにフラスコに備え付け、氷浴下で攪拌させながら30分かけてフッ素系アルコールを滴下した。滴下終了後、氷浴下で2時間攪拌し、更に攪拌させながら1時間かけて室温に戻し、その後室温で24時間攪拌した。次いで、フラスコ中にSR-ソルベント(13.8部、エフトロン製)とパートレルXF(7.90部、三井・デュボンフロロケミカル製)を数回に分けて加えた後に攪拌し、溶媒を滴下ロートに取り出すという作業を繰り返し、SR-ソルベントおよびパートレルXFに可溶性成分を滴下ロートに取り出した。

#### 【0170】

別のフラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.62部、和光純薬工業製)を採取し、THF(純正化学製)を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(8.87部)を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、あらかじめビーカー内でTHF(13.31部)に分散させた4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン(1.00部、川口薬品製)を、攪拌させながら15分かけて加え、ビーカーをTHF(4.44部)を用いて洗い込み、次いで3時間還流を行った。還流終了後、放冷し、桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて、上記反応物中の過剰の水素化ナトリウムを取り除いた後、ろ液のフラスコ内に反応溶媒としてTHF(17.74部)を加えた。

#### 【0171】

前述のフッ素系アルコールと三臭化リンとの反応物の入った滴下ロートを、上記の4-tert-ブチルカリックス(8)アレーンと水素化ナトリウムとの反応物の入ったナスフラスコに備え付け、室温で30分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(7.90部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗い込み、次いで混合溶媒中で3時間還流を行った。

#### 【0172】

還流終了後、放冷し、フラスコ内に酢酸(純正化学製)を加え中和を行った。その後、析出物を、桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて除去し、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去した。残留物にパートレルXFとSR-ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いてろ別後、ろ液をシリジフィルター( $0.2\text{ }\mu\text{m}$ )に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をロータリーエバポレーターにより除去、減圧乾燥( $140^\circ\text{C}$ 、8時間)して化合物(10)を収率95%以上で得た。

10

20

30

40

50

## 【0173】

得られた化合物(10)の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

中間生物中のC—Br由来の $640\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの消失、  
フェノールエーテル結合由来の $1250\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの出現、  
ヒドロキシ基由来の $3200\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度の若干の減少。

## 【0174】

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物(10)は主に、上記式(1)において、 $R_1$ が水素原子であり、 $R_2$ がtert-ブチル基であり、 $R_3$ が水素原子であり、 $R_4$ が $F(C_3F_6O)_k(CF_2)_2CH_2$ -基(平均k値=12.7)であり、mが1であり、nがほぼ0であり、lが約7であり、かつ $n+m+l$ が8である、上記式(1)で表される構造を有するといえる。 10

## 【0175】

## (実施例11)

攪拌子を入れたフラスコ内に、塩化チオニル(54部、和光純薬工業製)、DMF(0.07部、純正化学製)を入れ、フッ素系カルボン酸(100部、デュポン製、クライトックスGR157L、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_k-CF(CF_3)COOH$ 、平均分子量約1550)を滴下ロートに入れ、塩化カルシウム管とともにフラスコに備え付け、 $79\sim 92^\circ\text{C}$ で攪拌させながら30分かけてフッ素系カルボン酸を滴下した。滴下終了後、更に攪拌させながら5時間かけて反応させ、その反応液を蒸留して、フッ素系カルボン酸クロライドを得た。 20

## 【0176】

別フラスコ内に60%水素化ナトリウム-オイル分散液(0.62部、和光純薬工業製)を採取し、THF(純正化学製)を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒としてTHF(8.87部)を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、予めビーカー内でTHF(13.31部)に分散させた4-tert-ブチルカリックス(8)アレーン(1.00部、川口薬品製)を、攪拌させながら15分かけて加え、ビーカーをTHF(4.44部)を用いて洗いこみ、ついで3時間還流した。還流終了後、放冷し、桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて、上記反応物中の過剰の水素化ナトリウムを除去した後、ろ液のフラスコ内に反応溶媒としてTHF(17.74部)を加えた。 30

## 【0177】

前述のフッ素系カルボン酸クロライド(2.46部)の入った滴下ロートを、上記の4-tert-ブチルカリックス(8)アレーンと水素化ナトリウムとの反応物の入ったナスフラスコに備え付け、室温で30分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレルXF(7.90部)およびSR-ソルベント(13.80部)を用いて洗いこみ、ついで混合溶媒中で3時間還流した。 30

## 【0178】

還流終了後、放冷し、フラスコ内に酢酸(純正化学製)を加えて中和を行った。その後、析出物を桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて除去し、ろ液中の溶媒をエバポレーターにより除去した。残留物にパートレルXFとSR-ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙(No. 5C)を用いて、ろ別後、ろ液をシリンジフィルター( $0.2\mu\text{m}$ )に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をエバポレーターにより除去し、減圧乾燥( $140^\circ\text{C}$ 、8時間)し、化合物(11)を収率95%以上で得た。 40

## 【0179】

得られた化合物(11)の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

酸塩化物由来の $1750\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの消失、  
ヒドロキシ基由来の $3200\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度の若干の減少、  
フェノールエステル結合由来の $1700\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの出現。

## 【0180】

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物(11)は主に、上記式(1)において、 $R$  50

$R_1$  が水素原子であり、 $R_2$  が *tert*-ブチル基であり、 $R_3$  が水素原子であり、 $R_4$  が  $F[CF(CF_3)CF_2O]_k \cdot CF(CF_3)CO-$  (平均  $k'$  値 = 8.5) であり、 $m$  が 2 であり、 $n$  がほぼ 0 であり、 $l$  が約 6 であり、かつ  $n+m+l$  が 8 である、上記式 (1) で表される構造を有するといえる。

#### 【0181】

##### (実施例 12)

フラスコ内に 60% 水素化ナトリウム-オイル分散液 (0.46 部、和光純薬工業製) を採取し、THF (純正化学製) を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒として THF (8.87 部) を加えた。フッ素系ジオール  $HOCH_2CF_2O(C_2F_4O)_{k_1}(CF_2O)_{k_2}CF_2CH_2OH$  (0.85 部、AUSIMONT 製、FOMBLIN Z-DOL、平均分子量約 2200) を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら 15 分かけてフッ素系ジオールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレル XF (7.90 部、三井・デュボン フロロケミカル製) および SR-ソルベント (13.80 部、エフトロン製) を用いて洗いこみ、ついで混合溶媒中で 3 時間還流した。

#### 【0182】

別のフラスコ内で、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン (0.54 部、大塚化学製) を THF (8.87 部) 中に溶解させた。上記のフッ素系ジオールと水素化ナトリウムとの反応物を、反応溶媒ごと滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら 5 分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレル XF (15.80 部) および SR-ソルベント (13.80 部) を用いて洗いこみ、ついで混合溶媒中で 3 時間還流した。

#### 【0183】

別のフラスコ内に 60% 水素化ナトリウム-オイル分散液 (0.62 部) を採取し、THF を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒として THF (4.44 部) を加え、攪拌機、蒸留塔を備え付けた。そこに、予めビーカー内で THF (17.74 部) 中に分散させた 4-*tert*-ブチルカリックス (8) アレーン (1.00 部、川口薬品製) を攪拌させながら 15 分かけて加え、ビーカーを THF (4.44 部) を用いて洗いこみ、ついで 3 時間還流を行った。還流終了後、放冷し、フラスコ内に反応溶媒として THF (26.61 部) を加えた。

#### 【0184】

前述のフッ素系ジオールとヘキサクロロシクロトリホスファゼンとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、上記の 4-*tert*-ブチルカリックス (8) アレーンと水素化ナトリウムとの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら 5 分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートをパートレル XF (15.80 部) および SR-ソルベント (13.80 部) を用いて洗いこみ、ついで混合溶媒中で 3 時間還流した。実施例 11 で調製したフッ素系カルボン酸クロライド (2.46 部) を滴下ロートに入れて反応液に滴下、3 時間還流した。

#### 【0185】

別のフラスコに 60% 水素化ナトリウム-オイル分散液 (2.77 部) を採取し、THF を用いてオイルを洗浄後、フラスコ内に反応溶媒として THF (4.44 部) を加えた。 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-*m*-クレゾール (1.12 部、東京化成工業製) を滴下ロートに採取し、攪拌機、蒸留塔とともにフラスコに備え付け、攪拌させながら 10 分かけて  $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-*m*-クレゾールを滴下した。滴下終了後、滴下ロートを THF (8.87 部) を用いて洗いこみ、ついで 3 時間還流した。

#### 【0186】

上記の  $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-*m*-クレゾールと水素化ナトリウムとの反応物を滴下ロートに溶媒ごと採取し、前述の 4-*tert*-ブチルカリックス (8) アレーン、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンおよびフッ素系ジオールの反応物の入ったフラスコに備え付け、攪拌させながら 5 分かけて滴下した。滴下終了後、滴下ロートを THF (8.8

7部)を用いて洗いこみ、ついで混合溶媒中で3時間還流した。

【0187】

桐山ロートとろ紙(N o. 5 C)を用いて、上記反応物中の過剰の水素化ナトリウムを除去後、ろ液に酢酸(純正化学製)を加えて中和を行った。その後、析出物を桐山ロートとろ紙(N o. 5 C)を用いて除去し、ろ液中の溶媒をエバポレーターにより除去した。残留物にパートレルXFとSR-ソルベントを加え、溶媒中の未溶解分を桐山ロートとろ紙(N o. 5 C)を用いてろ別し、ろ液をシリンジフィルター( $0.2\mu\text{m}$ )に通し、更に微小の未溶解分を除去した。その後、ろ液中の溶媒をエバポレーターにより除去後、減圧乾燥( $140^{\circ}\text{C}$ 、8時間)し、化合物(12)を収率95%以上で得た。

【0188】

得られた化合物(12)の赤外線スペクトルを測定した結果を以下に示す：

原料である酸塩化物由来の $1750\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの消失、

ヒドロキシ基由来の $3200\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの強度の若干の減少、

フッ素系アルコールC-OH基由来の $1050\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの低波数( $1000\text{cm}^{-1}$ )側へのシフト、

フェノールエステル結合由来の $1700\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの出現。

以上、収率と赤外線スペクトルから、化合物(12)は主に、上記式(2)において、 $R_1'$ が水素原子であり、 $R_2'$ がtert-ブチル基であり、 $R_3'$ が水素原子であり、 $R_4'$ は $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_k\cdot\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-$ (平均 $k'$ 値=8.5)であり、 $R_5$ が $B_1\sim B_4$ および $B_1'\sim B_4'$ が3-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロメチル)フェノキシ基であり、 $y_1''$ が1であり、 $y_2''$ が1であり、かつ $Rf_{24}$ が $-\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{k_1}(\text{CF}_2\text{O})_{k_2}\text{CF}_2-$ 基である式(10)の基であり、 $q$ が1であり、 $s$ および $s'$ が2であり、 $p$ および $p'$ がほぼ0であり、 $r$ および $r'$ が約5であり、 $p+q+r+s$ が8であり、かつ $p'+q+r'+s'$ が8である、上記式(2)で表される構造を有するといえる。

【0189】

(実施例13~24)

SR-ソルベント(160部)とパートレルXF(40部)の混合溶媒に、実施例1~12で得られた化合物(1)~(12)をそれぞれ20.0部溶解させた。これらの溶液にそれぞれ、 $\text{C}_{60}$ (0.2部、東京化成製)をトルエン(200部)に溶解させた溶液を添加して、室温で20分攪拌後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、フラーレン複合物(1)~(12)を得た。

このフラーレン複合物(1)~(12)をそれぞれ、SR-ソルベント(160部)とパートレルXF(40部)の混合溶媒に添加して攪拌したところ、いずれも不溶物のない透明な溶液となった。

【0190】

(比較例1)

$\text{C}_{60}$ (0.2部、東京化成製)をSR-ソルベント(160部)とパートレルXF(40部)の混合溶媒に添加して攪拌したところ、ほとんど溶解せず、黒色の不溶物が沈殿した。

【0191】

(比較例2)

SR-ソルベント(160部)とパートレルXF(40部)の混合溶媒に、フッ素系カップリング剤(20.0部、味の素ファインテクノ製、プレニアクトFC-2)を溶解させた。この溶液に、 $\text{C}_{60}$ (0.2部、東京化成製)をトルエン(200部)に溶解させた溶液を添加して、室温で20分攪拌後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、フラーレン複合物(13)を得た。

このフラーレン複合物(13)を、SR-ソルベント(160部)とパートレルXF(40部)の混合溶媒に添加して攪拌したところ、ほとんど溶解せず、黒色の不溶物が沈殿した。

## 【0192】

(実施例25～36)

SR-ソルベント(500部)に、実施例1～12で得られた化合物(1)～(12)をそれぞれ1.0部溶解させた。これらの溶液にそれぞれ、気相法炭素繊維(0.5部、昭和電工製、VGCF-H)を添加して、30分超音波分散させたところ、気相法炭素繊維が良好に分散し、1時間後も分散液が黒色であった。

## 【0193】

(比較例3)

SR-ソルベント(500部)に、気相法炭素繊維(0.5部、昭和電工製、VGCF-H)を添加して、30分超音波分散させたところ、良好に分散せずに30秒程度で気相法炭素繊維が沈殿し、液が無色透明になった。 10

## 【0194】

(比較例4)

SR-ソルベント(500部)に、フッ素系カップリング剤(1.0部、味の素ファインテクノ製、プレナクトFC-2)を溶解させた。この溶液に気相法炭素繊維(0.5部、昭和電工製、VGCF-H)を添加して、30分超音波分散させたところ、良好に分散せずに30秒程度で気相法炭素繊維が沈殿し、液が無色透明になった。

## 【0195】

【発明の効果】

以上のように、本発明のフッ素含有カリックスアレーン化合物(I)は、炭素系材料に対して優れたフッ素系マトリクスへの分散性を付与し、分散剤、可溶化剤、潤滑剤として有用であり、特にフラーレンの可溶化剤として優れている。 20